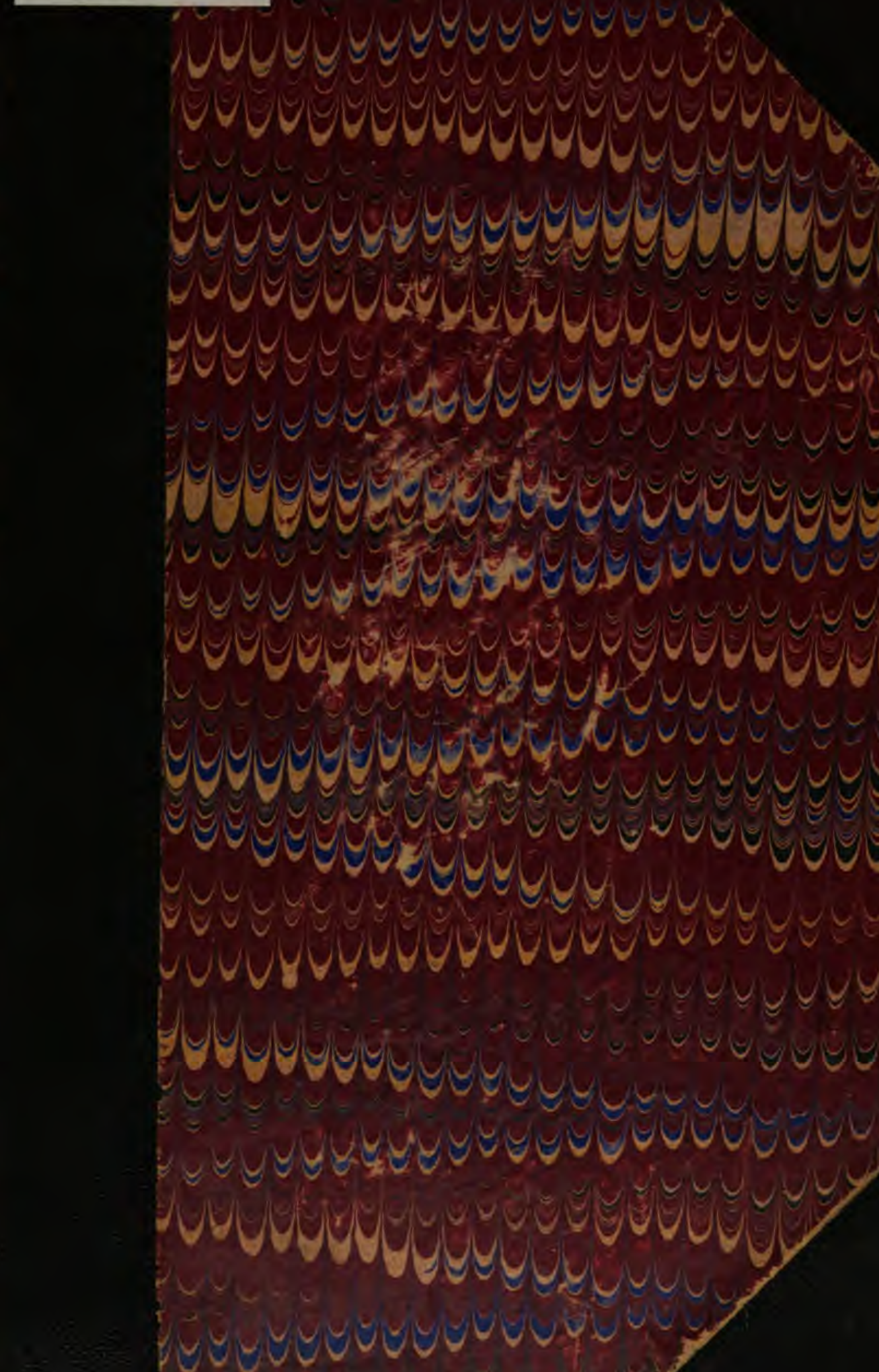
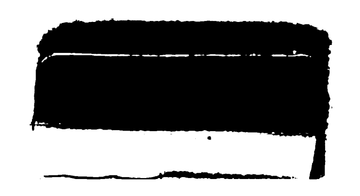





1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
CIRCUMSPICE





DIE

THEERFARBSTOFFE

IHRE

DARSTELLUNG UND ANWENDUNG.

VON

DR. STANISLAUS MIERZIŃSKI.

LEIPZIG
VERLAG VON OTTO WIGAND.
1878.



DIE

THEERFARBSTOFFE

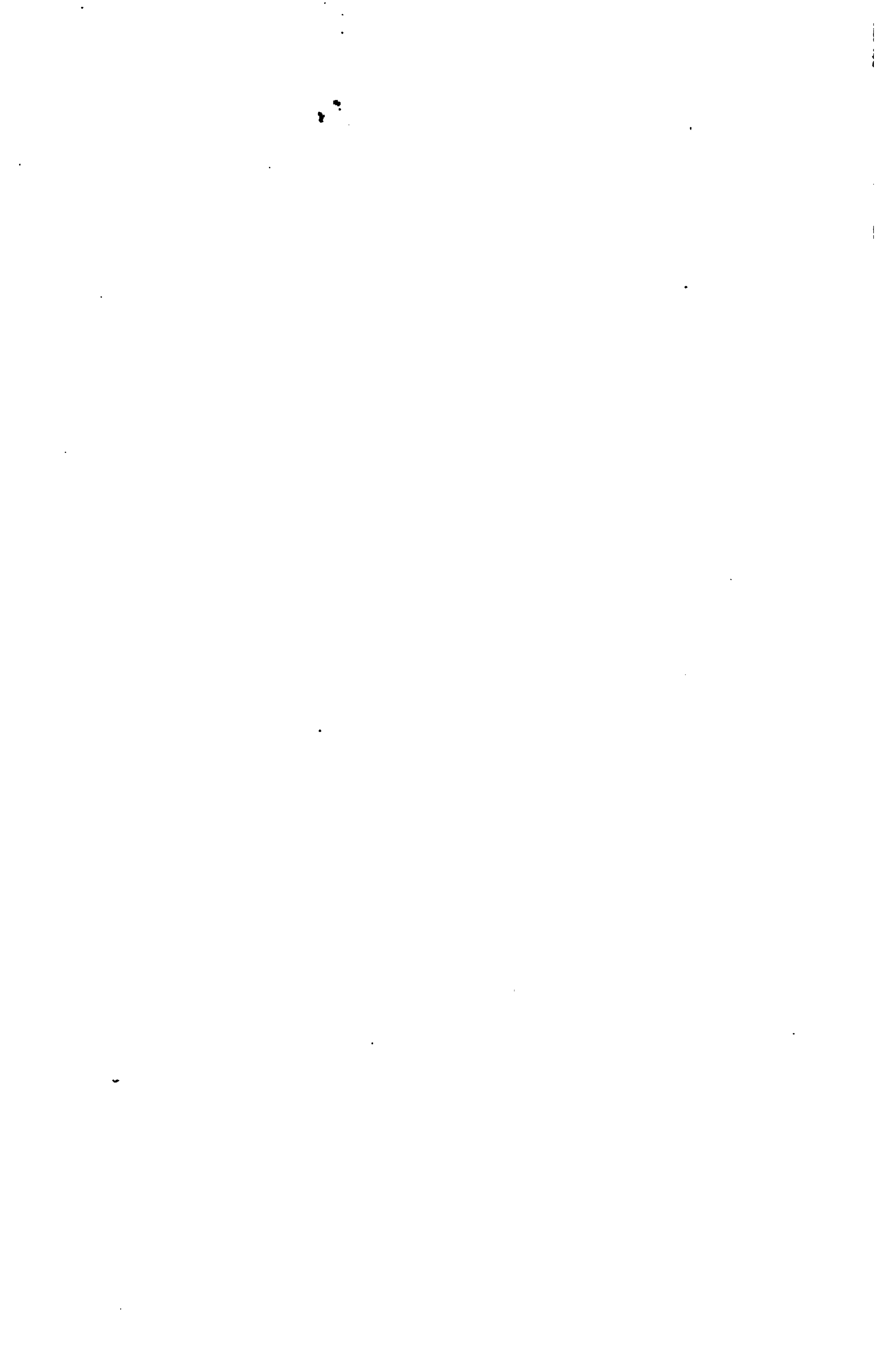
IHRE

DARSTELLUNG UND ANWENDUNG.

VON

DR. STANISLAUS MIERZIŃSKI.

LEIPZIG
VERLAG VON OTTO WIGAND.
1878.



Herrn

Alois Müller

Fabriksbesitzer in Brünn

aus Hochachtung und Ergebenheit

gewidmet

vom

Verfasser.

Im Jahre 1826 wurde von Unverdorben unter den Destillationsprodukten des Indigo's eine flüchtige organische Basis aufgefunden, die er „Krystallin" nannte. Später fand Runge im Steinkohlentheeröl kleine Mengen einer Basis, „Kyanol", und Fritsche beobachtete, dass die Anthranilsäure, wenn man sie destillirt, und ebenso Isatin, mit concentrirter Kalilauge behandelt, ein Oel liefert, welches basische Eigenschaften besitzt, und das er „Anilin" nannte. Ferner erhielt Zinin aus Nitrobenzol einen neuen Körper, das „Benzidam". A. W. Hofmann hat jedoch die Identität aller dieser Substanzen bewiesen, und seitdem ist man gewohnt, diesen eigenthümlichen Körper mit dem Namen „Anilin" zu bezeichnen. Das Anilin bildet sich auf die manichfaltigste Weise. Unverdorben schied dasselbe aus den Destillationsprodukten des Indigo's, Runge aus dem Steinkohlentheeröl; Zinin erhielt dasselbe durch Behandlung von Nitrobenzol mit Schwefelammonium. Hofmann liess ursprünglich Zink und Chlorwasserstoffsäure auf ein Gemisch von Weingeist und Nitrobenzol einwirken, und fand zugleich mit Muspratt, dass beim Ueberleiten von Nitrotoluoldampf über Kalk sich derselbe Körper bildet.

Um jedoch Anilin in grossen Mengen beschaffen zu können, müssen wir uns nur an eine Methode halten. Es ist die Reduction des Nitrobenzols, welches wiederum durch Behandlung des Benzols mit Salpetersäure erhalten wird.

Mit dem Namen Benzol, Benzin belegt man aber im Allgemeinen ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe, welche aus dem Steinkohlentheer dargestellt werden, leichter sind als Wasser, zwischen + 80° bis + 180° C sieden, und der Reihe jener Kohlenwasserstoffe angehören, die durch die Formel

C_nH_{2-n-6} ihren Ausdruck finden. Das Benzin wird, wie eben erwähnt, in grossem Maassstabe aus dem Steinkohlentheer dargestellt. Leight (1842), später Hofmann (1845) und endlich Mansfield (1847) fanden es in den flüchtigen Theilen des Theers. Der Letztere ist es auch, welcher die fabrikmässige Darstellung der Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeres und ihrer Derivate in's Leben rief, denn Mansfield construirte schon im Jahre 1848 den ersten Apparat, mittelst welchem die Trennung der einzelnen Kohlenwasserstoffe von einander möglich wurde. Lange Zeit hindurch genügte der bei der Gasbereitung abfallende Theer zur Erzeugung des Benzols; seitdem aber die Anilinfabrikation einen grossen Aufschwung genommen, in demselben Maasse auch das Nitrobenzin Verwendung fand, wurden eine Anzahl Anlagen errichtet, die sich nur mit der Erzeugung des Steinkohlentheers befassen. Denn die Natur und Zusammensetzung des Steinkohlentheeres ist bedingt von der Darstellung desselben. In den Gasanstalten wird in erster Linie darauf hingearbeitet, mehr Gas und wenig Theer zu erhalten, weshalb die Destillation der Kohlen bei hohen Wärmegraden vorgenommen wird, um ja die meisten Kohlenwasserstoffe zu zersetzen. Bei der Destillation der Steinkohlen, welche eigens des Benzins wegen vorgenommen wird, ist jedoch darauf Rücksicht zu nehmen, dass dieselbe bei möglichst geringen Wärmegraden vor sich gehe, die Produkte der Destillation, welche rasch aus den Retorten entfernt werden müssen, in die Kühlapparate gelangen, und so vor weiterer Zersetzung bewahrt bleiben.

Der Steinkohlentheer, an und für sich selbst, ist ein Gemenge der verschiedensten Substanzen; derselbe enthält:

	Siedepunkt	Zusammensetzung		Siedepunkt	Zusammensetzung
Wasser	100	H_2O	Pyridin	115	C_5H_5N
Schwefelkohlenstoff	47	CS_2	Picolin	134	C_6H_7N
			Pyrrhol	133	C_4H_5N
Essigsäure	120	$C_2H_4O_2$	Lutidin	154	C_7H_9N
Cespitin	96	$C_5H_{13}N$	Collidin	170	$C_8H_{11}N$
Anilin	182	C_6H_7N	Parvolin	188	$C_9H_{13}N$

	Siedepunkt	Zusammensetzung		Siedepunkt	Zusammensetzung
Coridin	211	$C_{10}H_{15}N$	Phenol	188	C_6H_6O
Rubidin	230	$C_{11}H_{17}N$	Kresol	203	C_7H_8O
Leucolin	235	C_9H_7N	Phlorol	—	$C_8H_{10}O$
Viridin	251	$C_{12}H_{19}N$	Styrol	146	C_8H_8
Lepidin	260	$C_{10}H_9N$	Naphtalin	212	$C_{10}H_8$
Cryptidin	—	$C_{11}H_{11}N$	Acenaphten	284—285	$C_{12}H_{10}$
Amylalkohol	39—40	C_5H_{12}	Fluoren	305	—
Benzin	82	C_6H_6	Chrysen	350	$C_{18}H_{12}$
Toluol	110—111	C_7H_8	Benzerythren	—	—
Xylen	139	C_8H_{10}	Succistiren	—	—
Cumol	166	C_9H_{12}	Anthracen	360	$C_{14}H_{10}$
Cymol	180	$C_{10}H_{14}$	Paranaphtalin (Methylanthracen)	—	$C_{15}H_{12}$
Verschiedene, noch nicht genau untersuchte Kohlenwasserstoffe welche sieden bei	220—280	—	Reten?	400	$C_{18}H_{18}$

Die Bildung dieser Kohlenwasserstoffe lässt sich erklären:

1) Durch Molecularcondensation und gegenseitige Zersetzung;
2) Durch direkte Verbindung des Kohlenstoffes mit dem Wasserstoff;
3) Durch direkte Verbindung der einzelnen entstandenen Kohlenwasserstoffe mit anderen ähnlichen Verbindungen und gegenseitige Zersetzung derselben.

Alle diese Körper finden sich in sehr variablen Mengen in dem Steinkohlentheer, es ist deshalb sehr wichtig, bevor man die Darstellung dieses oder jenes Körpers unternimmt, sich über die Natur des Theeres zu überzeugen. Denn, was den Gehalt an Benzin anbelangt, welchen der Theer enthält, so ist zum Beispiel der aus Boghead-Kohlen erhaltene Theer am reichsten daran, während die Kohlen von Newcastle und Staffordshire mehr Naphtalin und weniger Benzin geben.

Die Darstellung des Benzins aus dem Steinkohlentheer wird in eigenen Etablissements betrieben. Der Theer wird gewöhnlich in grossen, bis 1000 Liter fassenden eisernen Kesselwägen in die Fabrik geliefert, und dort in grosse Sammelgefässe eingelassen, aus welchen derselbe in die Destillirapparate gepumpt wird. Da der Steinkohlentheer immer eine gewisse Menge Wasser eingeschlossen enthält, welches der

Gleichmässigkeit der Destillation hindernd im Wege steht, so trachtet man (in den meisten Fabriken), dasselbe noch vor der eigentlichen Destillation zu entfernen. Zu diesem Zwecke wird der Theer in einen Destillirkessel gebracht, welcher mit einem Condensationsapparate in Verbindung steht. Man erwärmt darin den Theer einige Stunden lang, und fängt die condensirte Flüssigkeit auf; diese wird den leichten Steinkohlentheer-Destillationsprodukten beigemischt. Hierauf lässt man den Kesselinhalt erkalten, zieht durch einen Ablasshahn das ammoniakhaltige Wasser ab, welches sich beim Erwärmen des Theers aus demselben abgeschieden hatte. Der letztere kann nun ohne jeden Anstand destillirt werden.

Gewöhnlich sind es eiserne, cylindrische Kessel, deren man sich zur Destillation des Theers bedient. Die vorderen Platten dieser Kessel, welche von der Stichflamme der Feuerung bestrichen werden, sind stets aus stärkerem Kesselblech angefertigt; am entgegengesetzten Ende des Kessels, an dessen niedrigstem Punkte, befindet sich ein Ablasshahn. Ausserdem ist der Kessel montirt mit einem Mannloch, behufs Reinigung desselben, einer Oeffnung zur Aufnahme eines Thermometers, einer zweiten Oeffnung zum Anbringen eines breiten Rohres, durch welches die verschiedenen Gase und Dämpfe abgeleitet werden. Die Grösse dieser Apparate ist sehr verschieden; es ist nichts seltenes Kessel zu finden, welche mit Leichtigkeit zehn- bis zwanzigtausend Liter Flüssigkeit fassen können; gewöhnlich giebt man dem Kessel eine Länge von 2 Meter, Breite 1 Meter und Höhe 1 Meter 20. Wie gross auch ein solcher Kessel sein mag, so muss unbedingt darauf das Augenmerk gerichtet sein, dass die sich entwickelnden Gase und Dämpfe so rasch wie nur thunlich aus dem Apparat gelangen und condensirt werden. Diese Destillirkessel werden entweder direkt geheizt, oder man lässt das Feuer erst über eine Feuerbrücke streichen oder an ein kleines Gewölbe anschlagen, damit die Platten nicht von der Stichflamme getroffen werden. Man hat es auch versucht, die Destillation mit überhitztem Dampf zu betreiben, doch wurde diese Methode als nicht praktisch bald aufgegeben. Auch die continuirliche Destillation hat sich

nicht bewährt, da eine nicht geringe Menge von flüchtigen Stoffen in dem ablaufenden Theer zurückgeblieben ist. Die Destillation muss so rasch wie nur thunlich, bei dem möglichst kleinsten Feuer vor sich gehen.

Man erhält zuerst die sogenannten leichten Oele, das sind jene Produkte, welche zwischen + 60° bis 200° C destilliren. Sie besitzen im Mittel ein specifisches Gewicht = 0,840; die schwereren Theile derselben haben ein specifisches Gewicht = 0,780; die leichtesten = 0,850. Ausbeute: etwa 6% vom Gewichte des zur Destillation gelangten Theers.

Bei weiterem Gange der Destillation erhält man viel Paraffin haltende Produkte, die sogenannten schweren Oele, welche zwischen + 200° bis 220° C sieden, und deren specifisches Gewicht zwischen 0,850 bis 0,900 schwankt; Ausbeute: etwa 20 bis 25% des Gewichts vom Theer. Da die leichten Oele einen sehr niedrigen Siedepunkt besitzen, so ist auf deren Condensation grosse Rücksicht zu nehmen; die Kühlapparate müssen nicht nur gross, sondern auch im Anfang der Destillation ohne Unterlass stark abgekühlt werden; in dem Maasse jedoch als immer mehr höher siedende Produkte auftreten, muss auch der Wasserzulauf verringert werden, ja, sobald die hochsiedenden Oele zu destilliren anfangen, muss sogar der Kühlapparat mittelst Dampf auf jener Temperatur gehalten werden, bei der das Naphtalin, Phenol, Paraffin u. A. flüssig bleiben. Denn wird diese Vorsichtsmaassregel ausser Acht gelassen, so setzen sich diese Stoffe in dem Kühler fest, verstopfen die einzelnen Windungen desselben, gestatten demnach den nachfolgenden Dämpfen den Austritt aus dem Kessel nicht, und das Endresultat ist eine Explosion des Kessels selbst.

Bei der Anlage der Kühlapparate und Sammelgefässe ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass sie weit genug von den Feuerungsanlagen stehen, dass ein Zünden der Gase nicht stattfinden könne.

Sobald die schweren, Paraffin haltenden Oele abdestillirt sind, bleibt im Kessel eine dickflüssige Masse zurück, die in entsprechend eingerichtete Sammelgefässe abgelassen wird, und unter dem Namen P e c h, A s p h a l t, in den Handel kommt.

Seitdem jedoch die Gewinnung des Anthracen behufs Darstellung des künstlichen Alizarins sich lohnt, wird die Destillation so weit getrieben, dass die Wände des Kessels glühen und nur Coaks in demselben zurückbleiben. Gewöhnlich nimmt man die Darstellung des Anthracens in anderen, speciell dazu eingerichteten Kesseln vor.

Im Allgemeinen ist es üblich, den flüssigen Rückstand noch im heissen Zustande aus dem Kessel zu entfernen; derselbe wiegt durchschnittlich 65% des angewandten Theers.

Indem wir nun auf die erhaltenen Destillationsprodukte zurückblicken, bemerken wir, dass sich dieselben in drei von einander scharf geschiedene Klassen theilen lassen, und zwar:

a) in leichte Theeröle,

b) in schwere Theeröle, und

c) in paraffinhaltige Produkte.

Die schweren Theeröle sind ein Gemisch der verschiedenartigsten Kohlenwasserstoffe (Naphtalin, Phenol u. A. m.). Jeder einzelne Kohlenwasserstoff lässt sich aber von den Anderen nach bereits festgestellten Methoden scheiden.

Zuerst unterwirft man das schwere Oel einer nochmaligen Destillation in eisernen Kesseln von eintausend bis zweitausend Liter Fassungsraum, und trennt das erhaltene Destillat

1) in jenen Theil, welcher bis + 120° überdestillirte und zur Darstellung des Benzols tauglich ist;
2) in Oele, welche zwischen + 120° bis + 190° destilliren; während
3) der Rückstand bei neuerlicher Destillation des Theers demselben zugemischt wird.

Die zwischen + 120° bis 190° siedenden Oele werden nun mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, wodurch das Anilin sowie noch einige andere Alkaloide gelöst werden und in die Säure übergehen. Nachdem die Säure von der Flüssigkeit abgeschieden worden ist, wird diese mit Alkali behandelt, mit welchem sich wieder die Phenole verbinden. In diesem letzteren Zustande verwendet man die Phenole, welche nebstbei Naphtalin enthalten, als Maschinenschmiere, zur Holzconservirung, hauptsächlich jedoch zur Leuchtgas-

bereitung, nachdem ihnen jedoch früher das Naphtalin so viel als nur thunlich entzogen worden ist. Oder man behandelt sie mit 10% concentrirter Schwefelsäure, wäscht hierauf mit Wasser, lässt dann 6% Natronlauge einwirken und rectificirt. Das Rectificat, welches mit Riechstoffen imprägnirt ist, wird mit einer Eisenvitriollösung behandelt, worauf die klare Flüssigkeit unter dem Namen „Sideralöl“ als Beleuchtungsmaterial in den Handel gelangt. Diese schweren Oele macht man aber besser nutzbar, wenn man die Dämpfe derselben durch ein rothglühendes Sieb von Thon oder Eisen streichen lässt, wobei sie sich in Gas und in eine nicht geringe Menge von leichten Oelen zersetzen.

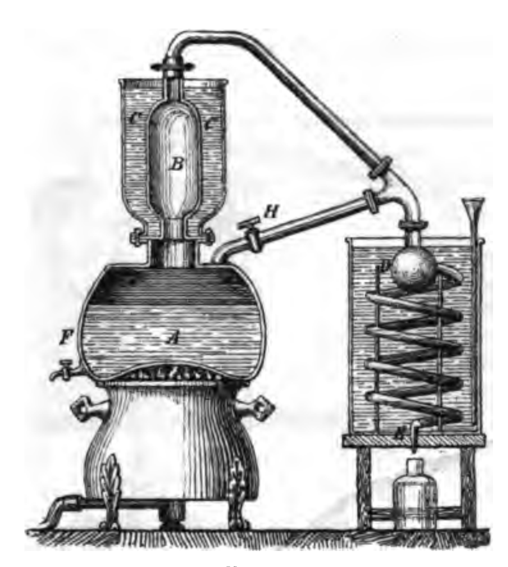
Um nun aber Benzol (Benzin), welches die Grundlage der ganzen Anilinfabrikation bildet, zu erhalten, bedient man sich ausschliesslich der leichten Oele, sie mögen die ersten Theile der Theerdestillation bilden, oder durch Zersetzung der schweren Oele entstanden sein. Welchen Ursprungs sie auch sein mögen, so enthalten sie ausser den Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{n-6} (Benzin und Toluol) auch Kohlenwasserstoffverbindungen anderer Reihen, wie z. B. jene der Reihe C_nH_{2n} oder C_nH_{2n+2}, ferner Phenole und verschiedene Alkaloide. Diese alle müssen aus dem leichten Oele entfernt werden, will man ein genügend reines Handelsprodukt erhalten.

Die erste Manipulation die man mit dem leichten Oele vornimmt, ist die Behandlung desselben mit 5% seines Gewichtes concentrirter Schwefelsäure. Diese Operation wird in einem, mit Bleiplatten ausgelegten Holzbottich, und das Mischen mit einem entsprechend eingerichteten Rührscheit vorgenommen. Die Schwefelsäure kommt in Folge des nachhaltigen Durchmischens in den innigsten Contakt mit dem leichten Oele, die in demselben befindlichen Kohlenwasserstoffe lösen sich in der Säure, und werden dann mit derselben entfernt. Man nimmt nicht mehr wie 300 bis 400 Kilo leichten Oeles zu einer Operation. Das Behandeln desselben mit der concentrirten Schwefelsäure dauert gewöhnlich nur eine Stunde, hierauf lässt man die Mischung 24 Stunden ruhig stehen, absetzen, und scheidet den unteren Theil mittelst eines Hahnes aus dem

Mischgefässe ab. Die Schwefelsäure ist dann dickflüssig, rothgefärbt, denn sie enthält nicht nur die in dem leichten Oele gelösten Alcaloide, sondern auch die Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_nH_n + 2$, welche die Säure färben. Durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die verschiedenen Stoffe bildet sich auch schweflige Säure, welche an dem charakteristischen Geruche derselben zu erkennen ist. Die zurückgebliebene Flüssigkeit wird nun mehrmals mit Wasser gewaschen, um ihr den grössten Theil der noch mechanisch anhängenden Säure zu entziehen, hierauf mit 1 bis 2%. Aetznatronlauge von 40° B. in gleicher Weise wie es mit der Säure geschah, behandelt. In einigen Fabriken ersetzt man die Natronlauge durch Kalkmilch. Die alkalischen Waschwässer können zur Darstellung der Phenylsäure verwendet werden. Es ist selbstverständlich, dass man im letzteren Falle zum Sättigen der alkalischen Lauge, richtiger zum Zersetzen der Natronverbindung, die von der ersten Behandlung des leichten Oeles abfallende Säure benützen kann, doch muss stets ein Säureüberschuss angewendet werden; man erhält so an der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmend Phenylsäure (Carbolsäure), welche man von der unteren, schwereren Flüssigkeit trennt. Die Flüssigkeit selbst lässt man auskrystallisiren, entfernt das Natriumbisulfat, neutralisirt die Mutterlauge mit Aetzkalk, und verwendet den flüssigen Theil, in welchem neben vielem Anilin auch Toluidin und andere Alkaloide enthalten sind, und der durch Rectification, in entsprechender Weise, gereinigt wird.

Das durch Lauge und Säure gereinigte leichte Oel muss rectificirt werden, was in vielen Fällen über Kalkpulver (6% vom Gewichte des Oeles) vorgenommen wird. Das erhaltene Destillat kommt unter dem Namen Benzin in den Handel. Dieses Benzol ist aber nicht von jener Reinheit, dass dasselbe zur Darstellung von Nitrobenzin verwendet werden könnte, es muss einer nochmaligen fractionirten Destillation aus kupfernen Apparaten unterworfen werden; die bei bestimmten Temperaturen siedenden Theile werden für sich gesammelt, die höher siedenden entweder als schwere Oele verkauft oder in Gemeinschaft mit den schweren Oelen der Theerdestillation auf leichte Oele verarbeitet.

Die Rectification des reinen, zur Darstellung von Anilin tauglichen Benzins wurde zuerst von Mansfield in grösserem Maassstabe ausgeführt. Ein zu diesem Zwecke, jedoch für kleinere Mengen, tauglicher Apparat ist wie folgt construirt (Fig. 1). Nachdem das leichte Oel oder das Benzin in das Innere der Destillirblase A eingefüllt worden ist, wird dieselbe mit den aus der Abbildung deutlich zu entnehmenden einzelnen

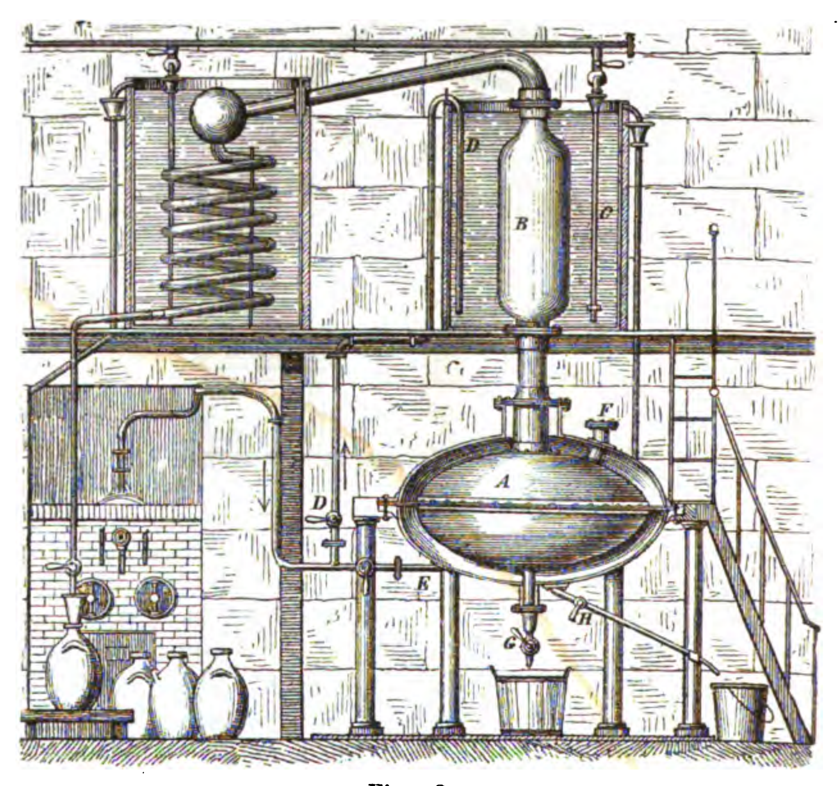


Figur 1.

Theilen montirt. Die aus dem Kessel A aufsteigenden Dämpfe treten in den Recipienten B, welcher durch in C befindliches Wasser abgekühlt wird; dadurch werden die minder flüchtigen Dämpfe condensirt, während die leichtflüchtigen Dämpfe durch das Helmrohr in den Kühler D gelangen, welcher ununterbrochen mit kaltem Wasser gekühlt wird, dieselben condensirt und flüssig macht. Das überdestillirte Benzin wird in einem entsprechenden Gefäss gesammelt. In dem Maasse, in welchem der Siedepunkt im Kessel A steigt, steigt auch die Temperatur des Wassers in C, und es tritt der Augenblick ein, in welchem das Wasser zu sieden anfängt. Dieser Moment zeigt das Ende der Operation an, denn dann ist alles Oel, welches bei $+ 100^{0}$ C.

siedet, übergegangen, während alle höher siedenden Verbindungen in dem Recipienten sich condensirten und in den Kessel zurückfielen. Man nimmt an, dass das erhaltene Destillat reines Benzol sei. Nachdem das Sammelgefäss mit dem Benzol entfernt und ein frisches vorgelegt worden ist, wird der Hahn *H* aufgemacht und die schweren Oele abdestillirt. Durch den Hahn *F* entleert man den Kessel von dem Rückstande.

Ein in grösserem Maassstabe ausgeführter Apparat ist in ähnlicher Weise construirt, wie aus der Zeichnung Figur 2 zu



Figur 2.

ersehen ist. *A* ist der Destillirkessel, *B* Recipient, der in dem Wasserbasin *C* steht; das Wasser in letzterem wird zu Anfang der Rectification durch Dampf, welcher durch die Röhre *D*

zugeleitet wird, erwärmt; *E* ist der, den Destillirkessel umgehende Dampfmantel, *F* Einfüllöffnung, *G* Ablasshahn für den Rückstand im Kessel, *H* Ablasshahn für condensirtes Wasser aus dem Dampfmantel. — Vohl construirte ebenfalls einen praktischen Apparat zur fractionirten Destillation dieser Kohlenwasserstoffe, doch können wir hier nur auf denselben hinweisen. Das durch diese Rectification erhaltene Benzol ist aber trotz alledem, und trotz sorgsamster Destillation nicht vollkommen rein, da höher siedende Kohlenwasserstoffe mechanisch mitgerissen werden. Nur durch ein einziges Mittel kann dieser Uebelstand behoben werden, und zwar dadurch, dass man das erhaltene Produkt zum Krystallisiren bringt. Das Benzol gesteht unter dem Eispunkte zu einer Krystallmasse, von welcher sich die übrigen Kohlenwasserstoffe durch Abgiessen scheiden lassen. Man lässt deshalb das erhaltene Destillat fest werden und presst die erhaltene Krystallmasse rasch in einer hydraulischen Presse stark aus. Wird dieses Verfahren mehrmals wiederholt, so erhält man, obwohl mit Verlust an Material, ein chemisch reines Benzol. — Church dagegen behandelt das Destillat mit Schwefelsäure, welche früher mit $^1/_8$ ihres Volumens Wasser verdünnt worden war. Während Benzol in Schwefelsäure sich nicht löst, gehen die übrigen anhängenden Kohlenwasserstoffe in Lösung und werden mit der Schwefelsäure entfernt; das Benzol wird nun mit Wasser, dann mit Alkali und wieder mit Wasser gewaschen, und stellt nun reines Benzol dar.

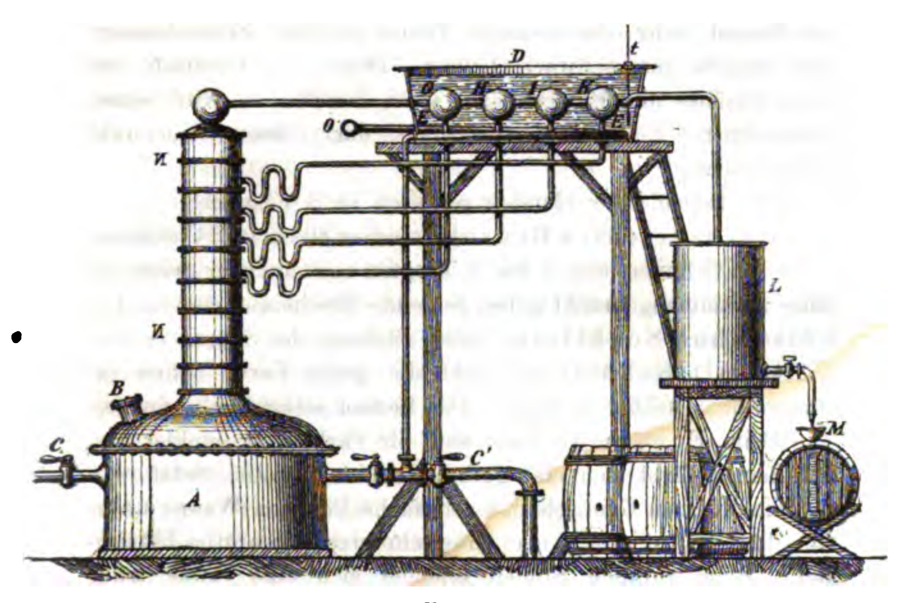
Im Vorstehenden haben wir sowohl die Darstellung des rohen wie auch rectificirten Benzols angeführt, es bleibt uns nur noch das Verfahren Th. Coupier's mitzutheilen, welches gestattet, durch einmalige Destillation des rohen Benzols dasselbe nicht nur chemisch rein darzustellen, sondern auch das dasselbe begleitende Toluol, und andere Kohlenwasserstoffe mehr von dem Benzol zu trennen und jeden einzelnen Körper für sich aufzufangen.

Indem es Th. Coupier gelang, das Benzol, Toluol, Xylen u. A. von einander zu trennen, fielen auch alle bei der Nitrirung des Benzols in früheren Jahren so oft auftretenden

unangenehmen, ja mitunter gefährlichen Vorfälle ab. Denn Kohlenwasserstoffe, welche kohlenstoffreicher sind, werden viel heftiger von der Salpetersäure angegriffen, als die, welche weniger Kohlenstoff besitzen, es ist deshalb einleuchtend, dass die Einwirkung der Salpetersäure auf ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen verschiedener Zusammensetzung sich durch einen ungleichmässigen Verlauf der Reaction äussern wird, und das erhaltene Produkt ein ungleichartiges sein muss. Lässt man dagegen die Säure nur auf einen gleichartigen Kohlenwasserstoff, dessen Zusammensetzung genau bekannt ist, wirken, so hat man es völlig in der Hand ein gleichartiges Produkt erzeugen zu können. Ein anderer Vortheil liegt auch darin, dass wenn man jeden einzelnen der Kohlenwasserstoffe, das Toluol, Cumidin u. s. w. vom Benzol genau trennen kann, die aus letzterem und den ersteren erhaltenen Farbstoffe von einer besonderen Schönheit sind, und die Ueberführung des Kohlenwasserstoffes in die betreffende Verbindung nach dessen besonderen Eigenschaften statthaben könne.

Das Verfahren Th. Coupier's beruht auf der gleichzeitig vorzunehmenden fractionirten Destillation. Sein Apparat, von dem wir hier eine Ansicht geben (Fig. 3), besteht aus einer Blase *A*, welche durch die Füllröhre *B* gefüllt wird, und durch *C* den Heizdampf erhält. *NN* ist die Säule (Kolonne), welche 9 bis 14 übereinanderstehende Platten birgt, deren Einrichtung dieselbe ist, wie man sie zur Destillation von Weingeist benützt. Der Durchmesser der Säule beträgt $^1/_3$ der Blase *A*. Die Kohlenwasserstoffdämpfe gelangen aus der Säule durch ein Rohr in die kugelförmigen Recipienten, welche in dem Vorwärmer *D* stehen, welcher mit einer Chorcalciumlösung gefüllt ist, und durch die Dampfschlange *E* auf jede beliebige Temperatur erwärmt werden kann, zu deren Beobachtung das Thermometer *t* eingesetzt ist. Die benützten Dämpfe werden durch *O* abgeleitet. Handelt es sich darum, reines Benzol zu erhalten, so erwärmt man gleich am Anfang der Destillation den Vorwärmer auf + 80° C. Die Dämpfe, welche nach *G* gelangen, sind ein Gemisch von Benzin, Toluidin u. s. w. Ist die Temperatur im Recipienten *G* nicht höher als + 80° C,

so verflüssigen sich alle Kohlenwasserstoffe, welche einen höheren Siedepunkt besitzen, Benzoldämpfe streichen jedoch durch die Recipienten *H*, *I*, *K*, wo sie von den weiteren Resten der fremden Kohlenwasserstoffe befreit werden, und so in die Kühlschlange *L* gelangen, welche ohne Unterlass mit kaltem Wasser gekühlt wird. Dort condensiren sie sich und werden in entsprechenden Sammelgefässen *M* aufgefangen. Jene



Figur 3.

Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkt höher als bei + 80° C liegt, und die in den einzelnen Kugelrecipienten condensirt worden sind, gelangen durch die einzelnen Rückläufe in die Säule zurück. Da die in dem ersten Recipienten anlangenden Dämpfe höher siedende Kohlenwasserstoffe beigemengt enthalten, so ist der Rücklauf derselben niedriger an die Säule angemacht, wie jene der übrigen Recipienten.

Ist nun alles Benzin abdestillirt, so erhöht man die Temperatur in dem Vorwärmer *D* auf + 108 bis 109° C, wobei zu beachten ist, dass die Temperatur der, die Recipienten

umgebenden Chlorcalciumlösung stets + 2° höher sein muss, als der Siedepunkt des betreffenden Kohlenwasserstoffes selbst, den man eben trennen will. Ein zur Fabrikation des Anilin taugliches Benzol ist ein Gemisch von Benzol und Toluol, in sehr wandelbaren Gewichtsverhältnissen. Das specifische Gewicht desselben schwankt zwischen 0,850 (Benzol) und 0,870 (Toluol), sein Siedepunkt zwischen + 80° bis 120° C. Diese Charaktere sind jedoch sehr verschieden, je nachdem das Benzol mehr oder weniger Toluol enthält. Schwefelsäure darf dasselbe nur schwach färben. Durch ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure wird dasselbe in Nitrobenzol übergeführt. Ein Zusatz von Alkali darf dessen Siedepunkt nicht ändern.

Die Benzole des Handels zerfallen in 3 Klassen:

a) sehr leichtes Benzol zwischen 80 bis 100° C siedend. 3 bis 4 CC davon mit 5 bis 6 Tropfen concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht geben folgende Erscheinungen: in der Kälte ohne Schütteln: gelbe Färbung der Säure; in der Kälte mit Schütteln: geht die gelbe Farbe sofort ins Orange über, später in Roth. Das Benzol selbst bleibt farblos.

Beim Erwärmen färbt sich die Farbe weit dunkler und das Benzol färbt sich erst gelb, dann orangeroth. Setzt man zu dem warmen Gemisch das zehnfache Volumen Wasser unter Umschütteln, so erhält man eine schmutzig rosenrothe Flüssigkeit. Beim ruhigen Stehen scheidet sich eine etwas trübe und schmutzig gelbe Flüssigkeit ab.

b) leichtes Benzol zwischen 100° bis 120° C siedend. In der Kälte gelbe Färbung der Säure, welche beim Schütteln in Orangengelb, dann in Dunkelroth übergeht. Das Benzol bleibt farblos. In der Wärme färbt sich die Säure dunkler, und das Benzol färbt sich anfänglich goldgelb, dann orangeroth. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein grünlich gelbes trübes Liquidum ab; das in der Ruhe sich abscheidende Benzol ist von ähnlicher, aber hellerer Färbung.

c) schweres Benzol zwischen + 120° bis 140° C destillirend. In der Kälte grüne Färbung der Säure, die beim Schütteln ins Blutrothe übergeht. Das Benzol bleibt farblos. Beim

Erwärmen färbt sich die Säure dunkler, und das Benzol färbt sich gelb, dann orangegelb, endlich ebenso dunkelroth, wie die Säure. Auf Zusatz von Wasser erhält man eine schmutzig graugrüne Färbung; die nach dem Stehenlassen obenaufschwimmende Flüssigkeit ist gelb.

Im Handel selbst wird das Benzol nach „Procentangabe Benzin“ verkauft; man sagt, ein Benzol ist 30, 60, 90%, was soviel bedeutet, dass in 100 Theilen der betreffenden Waare, 30%, 60%, 90% Destillationsprodukte enthalten sind, welche bis 100° C sieden; der Rest destillirt zwischen 100° bis 120° C ab. Die Prüfung der Angaben kann jedoch nur durch Probedestillation ermittelt werden. Ein Benzol von 20% wird im Allgemeinen als die schlechteste Sorte betrachtet, weil das daraus erzielte Anilin zu schwer wird. Ein Benzol von 30 bis 40% gibt ein gutes Anilinroth, ein Benzol zu 90% ist zu Anilin für blaue und schwarze Farben zu empfehlen. Selbstverständlich muss dasselbe zuerst in Nitrobenzol übergeführt werden. Ein toluolfreies Benzol eignet sich vorzugsweise für Nitrobenzin, welches in der Parfümerie, Seifenfabrikation, als Ersatz für Bittermandelöl dienen soll. Man trifft aber im Handel oft Benzine, die aus Braunkohlentheer dargestellt worden sind und dem Steinkohlenbenzin zugemischt wurden. Nach Jacobsen lässt sich das Benzin aus Steinkohlen von jenem aus Braunkohlen dadurch unterscheiden, dass Steinkohlenbenzin Asphalt löst, das andere nicht. Petrolbenzin erkennt man nach Pusch, wenn man in einen Reagircylinder einige C.-C. des Benzins und dazu ein kleines Krystallblättchen Jod gibt. Dieses löst sich bei gelinder Agitation und das Steinkohlenbenzin färbt sich violetroth, das Petrolbenzin himbeerroth. In einem Gemisch aus beiden Benzinen ist die Farbe der Jodlösung eine Mischung aus violetroth und himbeerroth; letztere Farbe prävalirt jedoch stets so, dass der geringste Petrolbenzinzusatz zum Steinkohlenbenzin auf diese Weise erkannt werden kann.

Die Anwendungen des Benzols werden alle Tage mannichfacher.

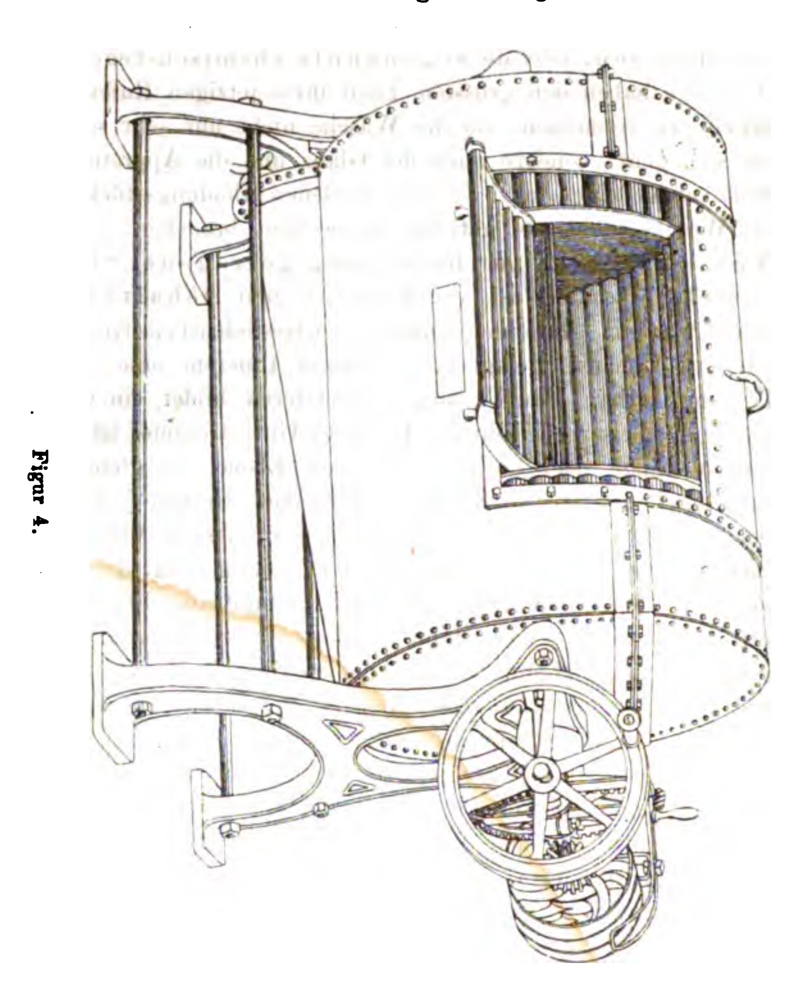
In der Medizin hat das Benzol als Anästheticum nur

selten Anwendung gefunden, eine häufigere aber als Mittel gegen Hautexantheme, besonders Scabies (Krätze). In letzterem Leiden ist es von vorzüglicher Wirkung, indem es die Krätzmilbe nicht allein schnell tödtet, es auch keine Hautreizung, wenigstens nicht von Bedeutung verursacht, wenn es mit Fettsubstanz gemildert ist. In Substanz eingerieben, erzeugt es allerdings alsbald an der Stelle des Milbenlagers ein sehr heftiges Brennen, was aber nach etwa 2 Stunden nachlässt. Am wirksamsten und zugleich weniger reizend ist es in einer Mischung mit gleichviel Stearinsäure (gewöhnlich Stearin genannt). Eine solche Mischung aus der vorher geschmolzenen Fettsäure mit dem Benzin hat die Form der bekannten Eispomade, reibt sich sehr angenehm ein und lässt sich durch Soda leicht aus der Wäsche beseitigen. Das rohe Benzin ist jedoch zu diesem Zwecke nicht brauchbar, denn es enthält auch Produkte der trockenen Destillation, welche nicht nur die Haut heftig reizen, sondern auch bei zarten Personen Reizungszustände verursachen, welchen oft ein mehrere Tage andauerndes fieberhaftes Unwohlsein folgt. Als Tödtungsmittel der Parasiten (Flöhe u. dgl.) auf Hausthieren schlägt Gille vor, das Benzin in Form einer Emulsion zu gebrauchen. Die Vorschrift zu dieser lautet: 10 Theile Benzin, 5 Theile schwarze Seife, 85 Theile Wasser. Die Mischung wird zum Waschen und Umschlagen gebraucht, soll auch gegen Hautleiden der Thiere dienlich sein.

In der Technik beruht die Verwendung des Benzins auf folgenden Eigenschaften: Es löst alle Fette, die meisten Harze, Kautschuk, Guttapercha und hat besonders dem Terpentinöl gegenüber den grossen Vorzug, dass es sehr leicht verfliegt, ohne irgend einen Geruch zu hinterlassen. Das Terpentinöl verwandelt sich nämlich unter Aufnahme des atmosphärischen Sauerstoffes sehr leicht und verharzt, wodurch es allen Gegenständen einen anhaltend unangenehmen Geruch mittheilt, da das entstandene Produkt nicht mehr flüchtig ist. Ausserdem werden selbst die zartesten Farben der Gewebe nicht im Geringsten von Benzin angegriffen, sogar neue sehen oft viel schöner aus, wenn dieselben vor dem Verkaufe mit Benzin

gewaschen werden, wie dies in England namentlich mit Teppichen jetzt häufig geschieht, damit das bei der Fabrikation in das Gewebe gedrungene Fett wieder entfernt werde und die Farben in ihrer ganzen Pracht hervortreten. Die Kunstwäschereien, oder die sogenannte chemisch-trockene Wäsche haben den grössten Theil ihres jetzigen Rufes dem Benzin zu verdanken, da die Wäsche nicht nur sehr schnell vor sich geht, sondern auch der Glanz und die Appretur der Stoffe nicht leiden, auch die verschiedenen Kleidungsstücke vor der Wäsche nicht erst getrennt zu werden brauchen. Eine Waschmaschine zur Reinigung getragener Stoffe mittelst Benzin ist von Pierron und Dehaître construirt worden. Auf einem gusseisernen Gestelle ist ein trommelförmiges Gehäuse gelagert, in dessen Innerem eine zweite Trommel rotirt. Den Umfang der letzteren bildet ein Gitter von hohlen eisernen Röhren. In dieser Gittertrommel ist ihrer ganzen Länge nach in einer radialen Ebene ein gleichfalls durchbrochenes aus 5 Röhren bestehendes Gesims befestigt. Der untere Theil des eisernen Gehäuses, dessen Verschluss mittelst einer am oberen Ende der Abbildung (Fig. 4) sichtbaren Schiebers bewerkstelligt wird, nimmt die Flüssigkeit auf, welche durch einen Hahn abgelassen werden kann. Man bringt die von Schmutz zu reinigenden Stoffe oder Kleider in die Gittertrommel und verschliesst diese, sowie die äussere Trommel. Dann ertheilt man der ersteren eine ziemlich langsame und sehr regelmässige Drehung. Dadurch werden die Stoffe in die reinigende Flüssigkeit getaucht, wobei sie sich aneinander und an den Stäben der Trommel reiben. Wenn das flache Gitter des Gesimses unten ankommt, was nach jeder Umdrehung der Fall ist, so rafft es die dort zusammengeknäulten Stoffe auf, hebt sie in die Höhe und lässt sie wieder herabfallen. Will man die Stoffe wieder aus dem Apparat nehmen, so hebt man dieselben mit Hülfe des Gesimses bis zur Höhe der Thür, lässt sie zunächst, ohne den Apparat zu öffnen, abtropfen, und nimmt sie alsdann heraus, um sie nach dem Trockenapparat zu bringen. Nach einigen Minuten der Ruhe setzen sich die Unreinigkeiten, welche das Benzin von den

Stoffen aufgenommen hat, auf dem Boden der Trommel ab. Durch Oeffnen und rechtzeitiges Schliessen des Hahnes kann man die am meisten verunreinigte Flüssigkeit entfernen und



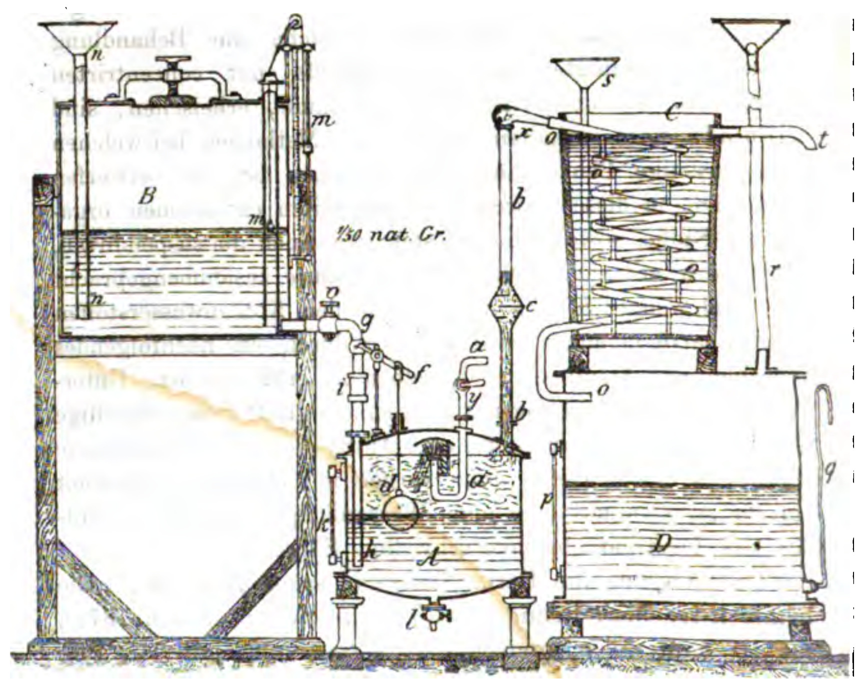
Figur 4.

auf diese Weise den Inhalt der Trommel reinigen, ohne sie vollständig zu entleeren. Die bei dieser Procedur, welche man die chemisch-trockene Wäsche nennt, abfallenden Kohlenwasserstoffe sind mit Fett- und Schmutztheilen beladen, welche theils gelöst, theils suspendirt darin enthalten sind. In Lösung

befinden sich meist nur Fett- und Harztheile, welche gewöhnlich neutral, nur in höchst seltenen Fällen sauer reagiren. Im letzteren Falle sind es gewöhnlich freie Fettsäuren, welche die sauere Reaktion veranlassen und nicht selten flüchtiger Natur sind. Man hat alsdann die Flüssigkeit mit einem kohlensauren oder kaustischen Alkali zu behandeln, um diese freien Säuren zu binden und aus der Flüssigkeit zu entfernen. Nicht selten tritt bei der Behandlung mit Alkalien eine schwache Ammoniakentwickelung auf, welche jedoch ausser Acht gelassen werden kann. Substanzen, welche eine Behandlung dieser verunreinigten Kohlenwasserstoffe mit concentrirten Säuren, z. B. concentrirter Schwefelsäure, erheischen, sind niemals darin enthalten, weshalb alle Methoden, bei welchen eine derartige Behandlung vorgeschrieben ist, zu verwerfen sind. Die in diesen unreinen Flüssigkeiten enthaltenen organischen Stoffe, sowohl die gelösten, wie auch die suspendirten, entwickeln mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht sofort schweflige Säure, welche von den Kohlenwasserstoffen begierig aufgenommen wird und nur durch ein nachfolgendes Waschen mit Alkalien aus denselben zu entfernen ist. Unterlässt man die Behandlung mit Alkalien, so greift diese schweflige Säure die Farben der Stoffe an. Wird die mit Schwefelsäure behandelte Flüssigkeit, ohne vorher mit Alkalien behandelt worden zu sein mit oder ohne Wasserdämpfe destillirt, so enthält das Destillat ebenfalls schweflige Säure.

Die Angabe von Herm. Drösse in seiner Brochüre: „Die chemisch-trockene Reinigung“ (Theod. Grieben. Berlin 1871), dass 10 Eimer der unreinen Kohlenwasserstoffe mit $1^1/_4$ Pfd. Schwefelsäure gemischt, mit Vortheil geklärt werden können, ist demnach unrichtig. Die mit einem nach der Drösse'schen Methode gereinigten Waschmittel behandelten Stoffe würden zweifellos verderben, indem sowohl die Farbe wie auch die Leinen- und Baumwollfaser, weniger die Seide und Wolle, angegriffen würden. Auch die von Drösse angegebenen Destillirapparate sind nicht empfehlenswerth, da sie bei der primitiven Form mit grossen Mängeln behaftet sind. Zur Reinigung der gebrauchten Kohlenwasserstoffe verfährt man am besten folgendermaassen:

Die Flüssigkeit wird, wie sie von der Waschmaschine kommt, mit einer verdünnten Sodalösung (etwa 10 Liter Sodalösung auf 1000 Liter Kohlenwasserstoffe) gemischt, nach erfolgter Abscheidung die Lauge abgelassen und die Kohlenwasserstoffe mit Wasser nachgewaschen. Die so behandelte Flüssigkeit wird nun mittelst eines Wasserdampfstromes der Destillation unterworfen und das Destillat entwässert. Der durch die Zeichnung in Figur 5 dargestellte Apparat eignet



Figur 5.

sich besonders zur Destillation der so behandelten Kohlenwasserstoffe und zeichnet sich durch seine continuirliche Arbeit vortheilhaft vor anderen Apparaten aus.

A ist ein cylinderförmiges Gefäss von Eisenblech oder Gusseisen, welches mit zwei nach aussen gewölbten Böden verschlossen ist. In dem unteren Boden ist der Abzugshahn *l* eingeschraubt. Der obere Boden ist mit der Zuflussröhre *h*,

dem Schwimmer *d*, der Dampfzuführröhre *a*, und der Dampfabzugsröhre *b* versehen. Bei *k* ist ein Wasserstandsglas angebracht. Die Zuflussröhre *h* hat bei *i* eine Zwischenröhre von Glas, um den Zufluss beobachten zu können. Der Schwimmer *d* ist mit dem Gelenkhebel *f* derart verbunden, dass er beim Auf- und Niederbewegen den Zuflusshahn *g* öffnen und schliessen kann. Die Dampfzuführröhre *a* ist im Innern des Gefässes nach aufwärts gebogen und trägt über ihrer Mündung eine gewölbte Eisenplatte, in Folge welcher der Dampfstrom auf die Flüssigkeitsoberfläche gleichförmig vertheilt zurückgeworfen wird. Diese Röhre lässt sich mit dem Hahn *y* absperren. Die Dampfabzugsröhre *b* ist bei *c* mit einem sogenannten Sicherheitstrichter von bekannter Construction versehen, welcher ein Mitreissen oder Hinüberschleudern der zu destillirenden Flüssigkeit nach dem Condensator unmöglich macht. Bei *x* mündet diese Röhre in die Schlangenröhre *oo*. *B* ist das Reservoir für die zu destillirende Flüssigkeit. In dem Deckel dieses ebenfalls aus Eisen angefertigten Kessels befindet sich ein Mannloch, damit derselbe nach Bedarf gereinigt werden kann. *n* bezeichnet die Trichterfüllröhre und *m* den Niveaustandanzeiger. Am Boden des Gefässes *B* befindet sich der Abflusshahn *v*, welcher direkt mit der Röhre *h* verbunden ist. *C* ist das Kühlfass mit der Kühlschlange *o o o*, der Wasserzuflussröhre *s* und der Abflussröhre *t*. Unterhalb des Kühlfasses steht ein eisernes cylinderförmiges Gefäss *D* zur Aufnahme des Destillates. Es ist mit einem aufgeschraubten Deckel hermetisch verschlossen, in welchen die Gasabzugsröhre *r* eingeschraubt ist. In der trichterförmigen Erweiterung des oberen Endes von *r* liegt eine leichte, hohle Metallkugel, welche als Ventil dient. Am Boden des Gefässes *D* befindet sich ein Ablasshahn oder eine *S*förmig gebogene Röhre *q*, welche so eingefügt ist, dass sie eine seitliche Neigung zulässt. Unter dem Deckel mündet die Kühlschlange *o* in das Gefäss. Ausserdem ist an demselben noch ein Wasserstandsglas *p* angebracht.

Was die Ingangsetzung des Apparates anbelangt, so öffnet man, nachdem das Reservoir *B* mit der zu destillirenden Flüssigkeit gefüllt ist, den Hahn *v*. Da der Kessel *A* noch

leer ist, so nimmt der Schwimmer *d* seinen tiefsten Stand ein und es ist die Einrichtung so getroffen, dass alsdann durch den mit dem Schwimmer in Verbindung stehenden Gelenkhebel *f* der Hahn *g* geöffnet ist, also die Flüssigkeit von *B* nach *A* gelangen kann. Bei dem allmähligen Steigen der Flüssigkeit in *A* wird der Schwimmer gehoben und der Hahn *g* demzufolge zugedreht, bis derselbe endlich bei etwa $^2/_3$ Füllung des Kessels *A* vollständig geschlossen und der Zufluss unterbrochen wird. Man öffnet nun den Dampfzuführhahn *y*, in Folge dessen die Destillation schon nach einigen Minuten beginnt.

Da nun mit einem Volumen Wasser in Dampfform das 8- bis 10fache Volumen flüchtiger Kohlenwasserstoffe je nach dem Grade der Flüchtigkeit und der Höhe ihrer Siedepunkte abgetrieben wird, so ist es einleuchtend, dass das Niveau im Kessel *A* nach und nach fallen und der Schwimmer *d* sinken wird, wodurch aber der Hahn *g* geöffnet und neuer Zufluss im Verhältnisse der Niveauabnahme in *A* hervorgerufen wird. Bei fortgesetztem Betriebe sammelt sich im Kessel *A* soviel Condensationswasser an, dass der Hahn *g* in Folge der hohen Schwimmerstellung endlich ganz verschlossen bleibt; daher muss der Ablaufhahn *l* gelegentlich geöffnet werden. Hierbei ist es bei vorsichtiger Manipulation gar nicht nöthig, den Dampf abzusperren und die Destillation auch nur einige Momente zu unterbrechen. Das Destillat, welches sich im Kessel *D* ansammelt, besteht aus Wasser und den öligen Kohlenwasserstoffen; ersteres wird zeitweilig durch seitliches Neigen der Röhre *q* abgelassen. Beim Beginn der Destillation wird durch den in den Kessel *A* einströmenden Wasserdampf die Luft verdrängt, durch das Schlangenohr *o* nach *D* und von hier durch das Rohr *t* in's Freie getrieben, wozu entsprechenden Falls die Röhre *t* mit einem Kamine u. dgl. in Verbindung gesetzt wird. Der Kugelverschluss der Röhre *t* ist jedoch unerlässlich, indem sonst bei sehr flüchtigen Kohlenwasserstoffen ein erheblicher Verlust durch Verdunstung derselben stattfindet. Mit diesem Apparat lassen sich bei guter Kühlung bequem 2000 bis 2500 Liter binnen 12 Stunden destilliren. Selbstverständlich hängt die Quantität von der Flüchtigkeit und dem Siedepunkte der zu reinigenden Kohlenwasserstoffe ab.

Ebenso vorzüglich ist das Benzin zum Entfernen einzelner Flecke, nur muss man darauf bedacht sein, dass der mit Benzin getränkte Fleck mit einem reinen Läppchen von Wolle oder Leinwand so in Berührung gebracht wird, dass der aufgelöste Schmutz in dasselbe eindringen kann. Trotzdem entstehen vielfach Höfe oder nussbraune Ränder um die gereinigten Stellen, die man dadurch vermeiden und entfernen kann, dass man auf das nasse Zeug, sobald der Fleck entfernt ist, und zwar soweit es genässt ist, Gyps oder Bärlapp streut, den Fleck trocknen lässt und das Pulver einfach abbürstet. Man entgeht dieser Unannehmlichkeit, wenn man sich der Benzol-Magnesia zum Entfernen von Fettflecken bedient. Man befeuchte zu diesem Zwecke kohlensaure Magnesia, die man vorher auf einen heissen Ofen gelegt oder sonst erhitzt hatte, um sie von jeder Spur mechanisch anhaftender Feuchtigkeit zu befreien (noch besser ist gebrannte Magnesia), mit soviel reinem Benzol, dass die Magnesia gerade davon benetzt ist, aber noch nicht zum Brei ausfliesst, sondern erst dann etwas flüssiges Benzol aus derselben hervortritt, wenn man die Masse zusammendrückt. Diese Benzol-Magnesia, wie man die Mischung der Kürze halber nennen kann, erscheint als eine krümliche Masse, und ist am besten in gut schliessenden Glasflaschen mit etwas weiter Mündung wohlverschlossen aufzubewahren. Die Anwendung derselben ist höchst einfach. Man schüttet auf den zu tilgenden Fleck eine 2 oder 4 Millimeter hohe Schicht der Masse, und zerreibt diese leicht mit dem Finger auf dem Fleck, klopft oder wischt die zusammengeballten Klümpchen von Magnesia von der Fläche ab, bringt nochmals etwas frische Masse auf die Stelle, wo der Fleck war, und lässt sie darauf liegen, bis das Benzol vollkommen davon verdunstet ist, hierauf klopft oder wischt man die leicht aufsitzenden Magnesiatheilchen ab oder bläst sie weg, und entfernt die fester aufsitzenden mit einem steifhaarigen Pinsel oder mit einer Bürste. Stoffe, welche Feuchtigkeit vertragen, kann man mit Wasser bürsten; seidene Stoffe wäscht man leicht mit Alkohol oder Aether ab.

Das englische Fleckwasser, welches dazu dient,

Säure-, Harz-, Wachs-, Theer- und Fett-Flecke aus allen Stoffen zu entfernen, ist an sich vollkommen empfehlenswerth. Es besteht aus 100 Gramm 95procentigem Alkohol, 35 Gramm Aetzammoniakflüssigkeit von 0,875 spec. Gew. und 10 Gramm Benzol. Es lässt sich leicht darstellen, indem man zunächst das Benzol in das Glas abwägt, dann den Alkohol zusetzt und umschüttelt und zuletzt die Aetzammoniakflüssigkeit hinzufügt.

In der Galvanoplastik benutzt man das Benzin, indem man Wachs und Harz darin löst und diejenigen Stellen der Form mit dieser Lösung bedeckt, welche nicht mit Metall überzogen werden sollen. Das Benzin besitzt ferner, wie andere ätherische Oele und wie die fetten Oele, die Eigenschaft, dem Papier einen gewissen Grad von Durchsichtigkeit zu verleihen. Wegen seiner Flüchtigkeit verliert jedoch das Papier bald wieder seine Durchsichtigkeit. Eben diese Eigenschaft macht es möglich, gewöhnliches und undurchsichtiges Papier zum Pausen zu verwenden, und somit das Pauspapier zu ersparen. Die Anwendung ist ganz einfach: Man legt nämlich das Papier, auf welchem man die Zeichnung haben will, auf das abzuzeichnende Original, bestreicht das obere Papier mit Benzin, was mit Hülfe eines Schwämmchens geschehen kann. Die bestrichenen Stellen des Papieres werden dadurch, dass sie das Benzol in ihre Poren aufnehmen, ebenso durchsichtig wie das beste Oelpapier oder Durchzeichnenpapier, so dass man die feinste Zeichnung auf der Unterlage, welche hierbei nicht im mindesten leidet, deutlich genug erkennt, um sie durchzeichnen zu können, auch wird das Papier durchaus nicht faltig oder wellenförmig, sondern bleibt ganz glatt und eben. Das auf solche Weise mit Benzol ganz benetzte Papier lässt sich gleich leicht mit Bleistift, Tinte, Tusche und Wasserfarben bezeichnen oder bemalen, ohne dass z. B. die Tinte oder Tusche nur im mindesten fliesst oder zerläuft. Dennoch haften die auf das mit Benzol getränkte Papier aufgetragenen Bleistift-, Tinte- oder Tuschstriche viel fester oder dauerhafter als gewöhnlich auf demselben, und selbst sehr zart geführte Bleistiftstriche lassen sich nachher nur schwer durch Kautschuk wieder wegreiben. Will man grössere Originale durchzeichnen, so

befeuchtet man das Papier nur nach und nach mit dem Benzol, und sollte während des Durchzeichnens auf der eben befeuchteten Stelle das Papier trübe werden, bevor man ganz fertig ist, so braucht man nur wieder etwas neues Benzol darauf zu bringen. Nach beendigter Arbeit lässt man das Papier liegen, das Benzol verfliegt rasch davon und in dem Maasse wird auch das Papier wieder weiss und undurchsichtig, wie es erst war, ohne dass man Flecke darauf oder nur einen Geruch bemerken kann, wenn man gut gereinigtes Benzol verwendet hatte. Ueberhaupt riecht das reine Benzol durchaus nicht unangenehm und sein Geruch übt keinen nachtheiligen Einfluss auf den Durchzeichner aus.

Die Landwirthe zeichnen ihre Schafe bekanntlich mit Theer, da alle anderen Farben nicht so gut den Atmosphärilien widerstehen. Bei der Schur lässt sich dieser Theer durch etwas Benzin mit Leichtigkeit wegbringen, so dass weder die übrige Stelle beschmutzt wird, noch die betreffenden Stellen weggeworfen zu werden brauchen.

Feilen reinigt man, indem man auf eine Kratzbürste einige Tropfen Benzol bringt und die Unreinigkeiten, welche sich in den Hieb eingesetzt haben, herausbürstet.

Für Uhrmacher und Mechaniker ist das Benzin ein treffliches Mittel, um ranzig gewordenes Oel aus den Lagern und Zapfen der Maschinentheile zu entfernen.

Man benutzt auch das Benzin dazu, um das griechische Feuer zu ersetzen, indem Gefässe mit Benzin und einigen Stückchen Kalium angefüllt und auf dem Wasser zertrümmert werden. Das brennende Kalium entzündet das Benzin, welches seiner specifischen Leichtigkeit wegen auf dem Wasser schwimmt und fortbrennt.

Mit Alkohol vermischt wird dasselbe in eigens zu diesem Zwecke eingerichteten Lampen gebrannt.

Es dient ferner zum Lösen und Abscheiden vieler Alkaloide und Grundstoffe, Jod, Brom, Chinin u. s. f., welches letztere, um einen Beweis für das Vorstehende zu geben, durch Lösen in Benzin von dem darin unlöslichen Cinchonin geschieden werden kann.

Doch die bei weitem grösste Menge des Benzols wird zur

Darstellung von Anilin verwendet. — Zu diesem Zwecke muss es aber erst in Nitrobenzol übergeführt werden.

Ob zwar Mansfield zuerst die Bereitung des Nitrobenzol im grösseren Maassstabe ausführte, so war dessen Methode nicht praktisch genug, um sich überall Eingang zu verschaffen, wie dies mit der von Collas angegebenen Darstellungsweise der Fall geworden. — Das Verfahren des Letzteren besteht im Allgemeinen darin, in 1000 Theile gut gereinigtes Benzol ein Gemisch aus 1000 Theilen Salpetersäure und 500 Theilen Schwefelsäure langsam, nach und nach, einzutragen. Das Endresultat der Reaktion ist das Nitrobenzol, welches gewaschen und rectificirt, einen bittermandelähnlichen Geruch besitzt und in der Parfümerie unter dem Namen Mirbanöl als Ersatz des Bittermandelöles Verwendung findet.

Durch Einwirkung der Salpetersäure wird das Benzol in Nitrobenzol übergeführt nach der Gleichung

$$C_6H_6 + NHO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O$$

Benzol Salpetersäure = Nitrobenzol Wasser.

Theoretisch ist die Ueberführung eine sehr einfache, doch in Wirklichkeit stellt sich die Sache ganz anders, denn es gehört viel Uebung, Erfahrung und Accuratesse dazu, um nur ein halbwegs entsprechendes und lohnendes Resultat zu erzielen.

Die Grundlage bei der Darstellung des Nitrobenzols, welche leider! lange Zeit nicht oder wenig berücksichtigt wurde, ist die Anwendung eines reinen Benzols, das keine Phenylsäure, kein Naphtalin, keine schweren Oele enthält; denn die erste geht in Pikrinsäure über, das zweite wird in Nitronaphtalin und schliesslich in Naphtylamin umgesetzt, welche Verbindung sich sehr leicht an der Luft verharzt und der Schönheit der Anilinfarben Eintrag thut.

Die Gegenwart anderer Kohlenwasserstoffe ausser Benzol und Toluidin, wie Cumin, Cymen u. A. führen den Uebelstand mit sich, dass die Einwirkung der Salpetersäure auf das Benzol sehr schwer zu regeln ist, da sie, wie bereits erwähnt, von der Säure heftig angegriffen werden. Die Aktion wird stürmisch, ja es ist nichts Seltenes, dass das Gemisch so heiss wird, dass es sich selbst entzündet und explodirt. Es ist deshalb

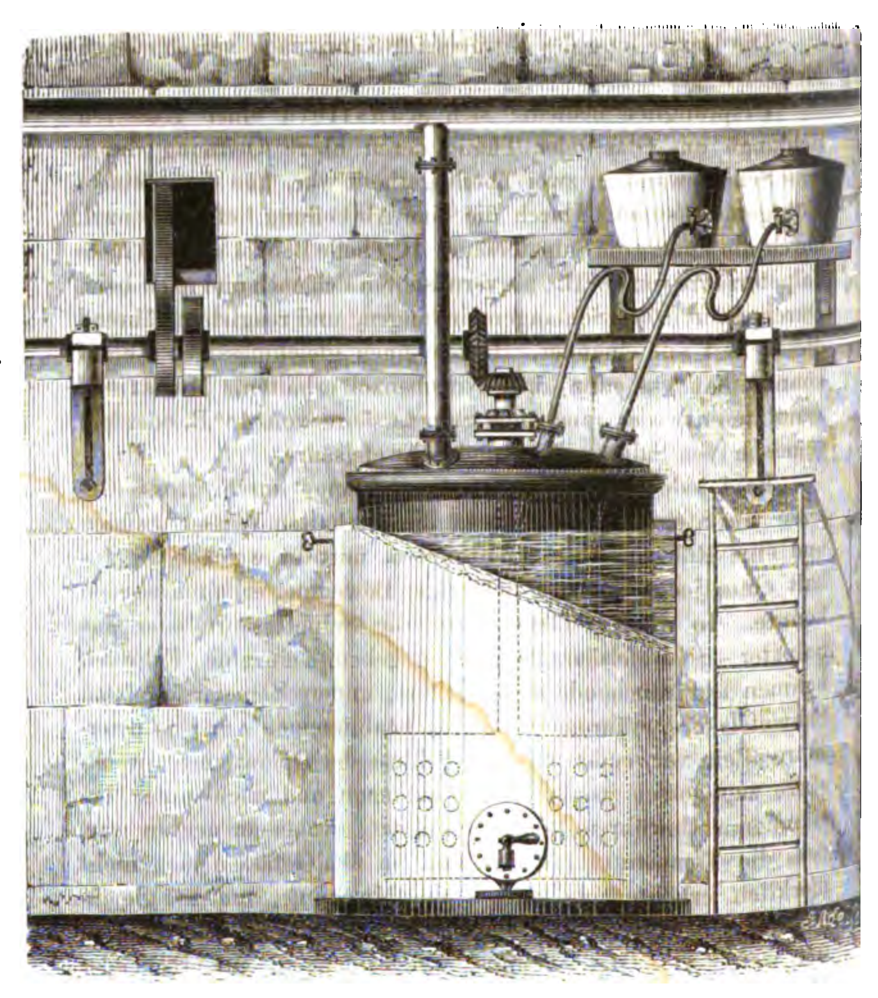
nicht genug darauf Gewicht zu legen, dass die Reaktion der Salpetersäure stetig und sorgfältigst beobachtet und geregelt werde. Es ist ferner darauf hinzuarbeiten, dass sich nur Nitrobenzol und kein Dinitrobenzol bilde.

Die Darstellung des Nitrobenzols kann nach verschiedenen Methoden geschehen:

Ursprünglich bediente sich Mansfield einer grösseren Schlange aus Glas oder Thon, deren obere Oeffnung durch eine Scheidewand in zwei Theile getheilt war, und die in einem Kühlgefässe stand. Durch die eine Abtheilung lief das Benzol, durch die andere die Salpetersäure (10 Theile Benzol auf 12 Theile Salpetersäure von 48° B.), sie vermischten sich nach und nach beim Durchpassiren der Schlangenwindungen, und reagirten während dieser Zeit auf einander. Durch einen gleichmässigen Zulauf konnte man ein ganz gutes Nitrobenzol erhalten. Mansfield benutzte entweder rauchende Salpetersäure von 48° B. oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure.

Bald jedoch ersetzte man die Schlange durch grosse Gefässe von Steingut (Bonbonnes), die im kalten Wasser standen und eine Rührvorrichtung enthielten, mittelst welcher der Inhalt eines jeden Gefässes in stetiger Bewegung erhalten werden konnte. In diese Gefässe wurde die Salpetersäure oder das Salpeter - Schwefelsäuregemisch gegeben (einzelne Fabriken nahmen nur rauchende Salpetersäure, andere Salpetersäure und Schwefelsäure, während in einigen Etablissements erst Salpetersäure allein verwendet und zum Schluss der Operation Schwefelsäure zugegossen worden ist), und nach und nach unter beständigem Umrühren Benzol zugesetzt, wobei zu achten war, dass die Temperatur der Mischung in den Gefässen sich nicht merklich erhöhte. Je inniger die Mischung, um so gleichmässiger die Reaktion. Es entwickeln sich während derselben nur wenig salpetrige Dämpfe, welche man in entsprechender Weise aus dem Lokale entfernen kann. Das Ueberführen des Benzol in Nitrobenzol nach diesem Verfahren dauert fünf bis sechs Tage. Es ist vortheilhafter, das Benzol in die Säure fliessen zu lassen als umgekehrt; man hat sich überzeugt, dass, wenn das Benzol zur Säure gegeben wird, die Bildung des

Binitrobenzols nicht gut thunlich ist, während im entgegengesetzten Falle viel Dinitrobenzol entsteht. In der Jetztzeit wendet man meistentheils Apparate aus Gusseisen an. Ein



Figur 6.

solcher Apparat besteht (Fig. 6) aus einem Cylinder von beiläufig 1000 Liter Fassungsraum, welcher oben eine Rinne angegossen hat, in welche ein gusseiserner Deckel passt. Durch

die Mitte des Deckels geht eine starke gusseiserne Welle, an welcher sich entsprechend gearbeitete Flügel zum Rühren des Gemisches befinden. Die Welle läuft unten im Spurlager, oben in einem Halslager. Die Bewegung der Welle erfolgt von der durch Riemenscheibe getriebenen Welle mittelst konischer Räder. Auf dem Deckel finden sich zwei Oeffnungen, die eine zum Einlassen des Säuregemisches bestimmt, die andere für Benzolzulauf, ferner ein breites gusseisernes Rohr zum Ableiten der im Inneren des Apparates entstehenden Gase. Sind mehrere Apparate in einem Lokale aufgestellt, so leitet man die Gase eines jeden einzelnen Apparates in ein breites Sammelrohr, welches wieder in den unteren Raum eines Coaksthurmes ausmündet. Um jeden Apparat ist ein aus zwei Theilen gegossener eiserner Mantel, welcher durch Dichtung und Schrauben wasserdicht gemacht wird, angebracht, in den ein Rohr zum Wassereinlass mündet, ein zweites zum Wasserablauf ebenfalls vorhanden ist. Mit diesem Apparat arbeitet man nun in verschiedener Art und Weise.

Nachdem der Mantel mit Wasser gefüllt, der Deckel mit Oel völlig abgeschlossen worden ist, lässt man das Benzol in den Apparat fliessen, setzt den Rührer in Bewegung und leitet nun einen gleichmässigen Strahl des Säuregemisches in den Apparat. Die Masse erwärmt sich und sollte ja die Temperatur im Inneren des Apparates steigen, was an dem Warmwerden des Kühlwassers, sowie an dem stärkeren Entwickeln von Dämpfen der salpetrigen Säure erkennbar ist, so muss kaltes Wasser zugeleitet werden. Die Transformation des Benzols geht, unterstützt durch das Rühren, rasch vor sich. Gegen das Ende des Arbeitstages stellt man das Rühren der Mischung ab, leert aber, wenn thunlich, erst anderen Tages den Apparat aus, und vermischt die erhaltene sauere Mischung mit Wasser.

In einigen Fabriken beschickt man zwei über den Apparaten stehende Gefässe, und zwar das eine mit Benzol, das andere mit dem Säuregemisch und lässt, sobald der Rührer in Bewegung gesetzt worden ist, gleichzeitig aus beiden die Flüssigkeit in den Apparat laufen der Art, dass das Säuregemisch stets im geringen Ueberschusse vorhanden ist. Der Zufluss wird so regulirt, dass die Mischung sich nur unbedeutend erwärmen kann.

Die Säuremischung ist in der Regel zusammengesetzt aus 2 Theilen Salpetersäure von 40°B. und 1 Theil Schwefelsäure von 66° B.; im Ganzen verwendet man auf 50 Theile Benzin 60 bis 70 Theile der Säuremischung. — Emil Kopp empfahl die Säuremischung durch Natronsalpeter und Schwefelsäure zu ersetzen, doch fand dieser Vorschlag keinen Anklang.

Das von der Säure getrennte Benzin wird erst mehremal mit Wasser gewaschen, hierauf mit kohlensaurem Natron — welches jedoch mit Vorsicht anzuwenden ist —, besser jedoch mit Ammoniakflüssigkeit, von der man einen geringen Ueberschuss zusetzt, entsäuert, dann auf + 110° C erwärmt, wodurch Ammoniumnitrite und -nitrate zersetzt werden. Hie und da wird das sauere Nitrobenzol mit 10% Aetznatronlauge eine halbe Stunde lang geschüttelt, dann die rothgefärbte Lauge abgeschieden und das Nitrobenzol nochmals mit gleich schwerer Lauge wie vorher behandelt.

Das Waschen des Nitrobenzols muss mit grosser Sorgfalt ausgeführt werden, denn hier sind die meisten Verluste zu suchen. Nach dem letzten Waschen ist das Nitrobenzol gewöhnlich zum Verkaufe tauglich.

Um jedoch ganz reines Nitrobenzol zu erhalten, was unbedingt nöthig ist, wenn solches statt Bittermandelöl Verwendung finden soll, muss dasselbe rectificirt werden. Man treibt am besten mit Dampf ab (100 Theile Wasser lösen 16 Theile Nitrobenzol). Die Destillation über freiem Feuer bringt eine ganze Menge Unannehmlichkeiten mit sich. Obwohl man einer Explosion durch Zusatz von Kalk vorbeugen kann, so ist es jedenfalls angezeigt, gleich von Anfang an sich eines reinen Benzols zur Darstellung des Nitrobenzols zu bedienen.

Muss aber die Rectification doch vorgenommen werden, dann ist es am Vortheilhaftesten, hochgespannte Dämpfe zum Abtreiben des Nitrobenzols zu nehmen. Die Rectificationsapparate müssen so construirt sein, dass sie ein rasches Entweichen der Dämpfe gestatten; die Kühlgefässe müssen geräumig genug sein und genügend mit Wasser versorgt werden, damit die Dämpfe sich rasch zu Flüssigkeit condensiren können. Die vorgelegten Flaschen stellt man 3 bis 4 untereinander,

damit das Nitrobenzol genügend Zeit erhalte, sich von dem Wasser abzuscheiden.

Ein zur Rectification von Mirbanöl besonders tauglicher Apparat besteht aus einem halbkugelförmigen Unter- und gleichem Obertheile, welche in der Mitte fest verschraubt sind. Sowohl in den Zwischenboden des unteren Theiles, wie auch in das Innere des Apparates selbst, und zwar auf seine niedrigste Stelle, wird durch Rohre je nach Bedarf Dampf geleitet; das ziemlich breite, aber niedrige und kurze Helmrohr steht mit einer Kühlvorrichtung in Verbindung. Soll nun die Rectification eingeleitet werden, so lässt man erst Dampf in den Zwischenboden eintreten, spannt denselben dort entsprechend, und lässt, sobald im Inneren die Flüssigkeit zu sieden anfängt, direkten Dampf eintreten, welcher das Nitrobenzin abtreibt. Man verwende möglichst wenig, aber hochgespannte Dämpfe. Das vom Nitrobenzol abgeschiedene Wasser wird gesammelt, womöglich zu neuen Rectificationen oder zum Waschen des rohen Oeles verwendet. Vielfach setzt man bei der Rectification etwas Chlorkalk zu.

Ein Mirbanöl von ausgezeichnet feinem Bittermandelölgeruche erzeugt man jedoch, wenn man in eine Retorte 4 Theile Kaliumbichromat in Stücken und eine Mischung aus 3 Theilen englischer Schwefelsäure und 9 Theilen Wasser bringt, im Sandbade erwärmt und durch den Tubulus der Retorte das Nitrobenzol im dünnen Strahle einfliessen lässt. Man erhält den Retorteninhalt im schwachen Sieden, wobei das Nitrobenzol mit wenig Wasser übergeht. Auch kann man dasselbe mit der obigen Mischung in einer verschlossenen Blase im Dampfbade digeriren, und durch eingeleiteten Dampf abblasen.

Handelt es sich um Darstellung hochsiedender Nitrobenzole, wie solche vorzugsweise zu Anilinviolett verlangt werden, so lässt man auf das unreine Benzol eine zur Zersetzung ungenügende Menge Salpetersäure einwirken, wodurch die höher siedenden Kohlenwasserstoffe früher von derselben angegriffen werden wie das Benzol selbst. Dadurch erhält man eine Mischung aus Nitrotoluol, Nitrocumin u. s. w., während der

grösste Theil des Benzols intact bleibt, und durch Abdestilliren bei niedriger Temperatur in sehr reinem Zustande erhalten wird.

Ein gutes Nitrobenzol darf überhaupt kein unzersetztes Benzol enthalten, darf nicht unter 200° und nicht über 210° C sieden, darf bei Transformation in Anilin nur unbedeutend Dämpfe von salpetriger Säure ausstossen.

Im Allgemeinen entsprechen die Nitrobenzole des Handels den Benzolen, und werden wie diese selbst in drei Klassen eingetheilt, es giebt:

a) Leichtes Nitrobenzol zwischen 205° bis 210° C. destillirend, wobei ein schwarzer Rückstand bleibt, welcher 3 bis 5% des Ganzen ausmacht. Specifisches Gewicht = 1,20 = 24° B. Es bildet das wirkliche Mirbanöl. Man stellt es dar aus allen Benzolen, die unter 100° C. sieden. Mit Ammoniakflüssigkeit trübt es sich und wird milchig, zuweilen mit Rosafärbung. Die Ammoniakflüssigkeit wird gelb. Beim Erwärmen wird das Nitrobenzol wieder klar, nimmt aber beim Erkalten die frühere Färbung wieder an. Mit Barytwasser zusammengebracht, färbt sich das Reagens gelb, das Nitrobenzol entfärbt sich und wird trübe.

b) Schweres Nitrobenzol zwischen 210° bis 220° C. destillirend. Spec. Gewicht = 1,19 = 23° B. Sein eigenthümlicher Fettgeruch verhindert seine Anwendung in der Parfümerie. Ammoniakflüssigkeit damit zusammengebracht, färbt sich, besonders beim Schütteln gelb. Beim Erwärmen nehmen einige Sorten von Nitrobenzol eine grüne, andere eine fleischrothe Färbung an.

c) Sehr schweres Nitrobenzol zwischen 222° bis 235° C. destillirend. Specifisches Gewicht = 1,167 = 21° B. Sein Geruch ist unangenehm. Mit Ammoniakflüssigkeit trübt es sich und das Reagens wird gelb, beim Schütteln wird es dunkelgelb, das Nitrobenzol nimmt dabei einen schmutzig grünlichgelben Ton an. Kein Nitrobenzin darf einen harzigen Rückstand von mehr wie 50% zurücklassen, der in der Wärme flüssig bleiben muss.

Das für Zwecke der Parfümerie bestimmte Nitrobenzin muss ein specifisches Gewicht von 1,200 besitzen zwischen 205° bis 210° sieden, und einen reinen Geruch haben. Es wird aus Benzinen bereitet die zwischen 80° bis 95° sieden. Man

nimmt stets ganz reine, rectificirte Benzole in Arbeit, die besonders von den unter 80° siedenden Kohlenwasserstoffen befreit sind. Ein solches Nitrobenzol färbt die damit geschüttelte Aetznatronlauge nicht.

Nitrobenzol zu Anilinroth wird aus 30—40% Benzolen bereitet und erhält man etwa 62% rectificirtes Anilinöl.

Nitrobenzol für Schwarz erhält man aus 90% Benzol und liefert dasselbe 65% rectificirtes Anilinöl. Ein Nitrobenzol von welchem 20% bei 100° C. und 75% bei 120° siedeten, gab 55% eines sehr schweren Anilins.

Mit dem Namen Anilin bezeichnet man jetzt jene Handelsprodukte, welche zur Darstellung verschiedener Farbstoffe, die wieder unter dem Collectivnamen „Anilin" bekannt sind, dienen.

Die Entwickelung der Anilinfarben-Industrie hat seit dem Jahre 1856 bedeutende Fortschritte gemacht. Nicht nur die Fabrikation, sondern auch die Verwendung der einzelnen Farben hat zugenommen und wesentliche Verbesserungen erfahren. Einzelne neue Farbstoffe sind aufgetaucht und haben sich rasch eingebürgert. Obwohl das Vorkommen des Anilins schon seit dem Jahre 1826 bekannt war, so datirt doch der Anfang der Entwickelung dieser Industrie seit dem Jahre 1856, in welchem der englische Chemiker Perkin zuerst eine zum Färben taugliche Anilinverbindung zufälligerweise erhalten hatte.

Wie derselbe mit diesem Farbstoffe bekannt wurde, gibt er selbst folgendermaassen an: „Anfangs 1856 versuchte ich künstliches Chinin darzustellen durch Oxydation von Allyltoluidin:

$$\underbrace{2\left[\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N\right]}_{\text{Allyltoluidin}} + O_6 = \underbrace{C_{40}H_{24}N_2O_4}_{\text{Chinin}} + H_2O$$

Anstatt des gehofften Chinins erhielt ich jedoch beim Vermischen der substituirten Basis mit Kaliumbichromat nur einen schmutzig rothbraunen Niederschlag. Als ich hierauf die Reaktion an einer einfacher zusammengesetzten Basis, dem Anilin studirte, erhielt ich einen schwarzen Niederschlag, der mich bei näherer Untersuchung auf die Entdeckung des Violets führte."

Schon Runge machte die Beobachtung, dass Anilin mit Chlorkalk ein violet oder lasurblaues Gemisch liefert, allein es bedurfte einer Reihe von Jahren, ehe diese Reaktion zur Darstellung eines technisch verwendbaren Farbstoffs führte. Es ist deshalb das Anilinviolet diejenige Anilinfarbe, deren sich die Praxis zuerst bemächtigte, die somit zur Entstehung der Anilin-Industrie Veranlassung gab und zu einem eingehenderen Studium über die Verwandlungen des Anilins überhaupt aufmunterte.

Zuerst musste man jedoch auf die Herstellung genügender Mengen Anilins bedacht sein, und da fand man, dass zur Beschaffung grosser Mengen von Anilin die auf passende Weise eingeleitete Reduktion des Nitrobenzols unstreitig das beste Verfahren sei. Die Transformation des Nitrobenzols in Anilin wurde ursprünglich in folgender Weise vorgenommen: Eine Anzahl Rohre von einigen Metern Höhe waren zwischen Mauerwerk vertikal eingesetzt und wurden mit Zinkstückchen gefüllt. Ueber diese liess man ein Gemisch von Nitrobenzol und Chlorwasserstoffsäure langsam laufen. Am unteren Ende der Röhre erhielt man ein Gemisch aus salzsaurem Anilin, Chlorzink und unzersetztem Nitrobenzol; man goss diese Flüssigkeit, ähnlich wie dies bei der Essigfabrikation der Fall ist, wieder auf das Zink, und wiederholte das Verfahren so lange, bis alles Nitrobenzol in Anilin umgesetzt worden war. Diese Mischung wurde direkt auf Anilinviolet verarbeitet. Dass ein derartiges Verfahren mit vielen Unzukömmlichkeiten zu kämpfen hatte, lässt sich leicht ersehen; man erhielt nicht immer ein gleichartiges Präparat. Die Darstellung des Anilinviolet verlangt aber ein fast chemisch reines Grundpräparat selbst, soll es die beliebte schöne Farbennüance liefern.

In England bediente man sich lange Zeit des von Hofmann angegebenen Verfahrens der direkten Darstellung des Anilins aus dem Steinkohlentheer. Das Verfahren selbst besteht darin, dass man den Theer mit Chlorwasserstoffsäure unter beständigem Durchmischen mit der Säure behandelt. Die in dem Theer befindlichen Alkaloide lösen sich in der Säure auf, die sauere Flüssigkeit wird so lange abgedampft, bis sich unangenehme

stechende Dämpfe zu entwickeln anfangen, welche den Anfang einer Zersetzung zeigen. Man filtrirt die Lauge, wodurch der letzte Rest vom Theer entfernt wird, und zersetzt mit Natron oder Kalk, welches man im Ueberschusse anwendet. Es scheidet sich eine aus Anilin und Quinolein bestehende ölige Schicht ab, die zur Destillation gelangte, wobei jener Theil des Destillates für sich aufgefangen wurde, welcher zwischen + 180° bis 190° C. siedet. Dieses Produkt wurde einer nochmaligen Rectification unterworfen und gab endlich reines Anilin. Diese Methode konnte nur bei eigenthümlichen localen Umständen mit Vortheil ausgeführt werden, denn der Steinkohlentheer enthält nur geringe Mengen von Anilin.

Man trachtete daher, das Verfahren bei der Umsetzung des Nitrobenzol in Anilin zu verbessern.

Nach Béchamp bringt man 1 Theil Nitrobenzol mit 1,2 Theilen Eisenfeile und einem dem Nitrobenzol gleichen Volumen Essigsäure in eine geräumige Retorte zusammen und lässt nun ohne Anwendung äusserer Wärme die Einwirkung vor sich gehen. Bald wird die Erwärmung so stark, dass Abkühlung erforderlich ist. Nachdem die erste heftige Reaktion vorüber ist, giesst man das Uebergegangene zurück und destillirt bis zur Trockene. Das übergehende Gemenge von Wasser, Ammoniak, Anilin und seinen Homologen kann man mit einer heissen alkoholischen Lösung von Oxalsäure behandeln.

Beim Erkalten scheiden sich Nadeln von oxalsauerem Anilin aus, während die anderen Salze in Lösung bleiben. Der Rückstand in der Retorte enthält noch essigsaueres Anilin, das man mit Wasser auszieht und über Kalk abdestillirt. Eine grössere Menge Eisenfeile, als die von Béchamp vorgeschriebene, anzuwenden, ist nicht rathsam, da sich nach Hofmann und Nobble in diesem Falle viel Azobenzol bildet, welches das Verdichtungsrohr in Form einer schönen, gelbrothen Masse ausfüllt.

In grösserem Maassstabe wurde dieses Verfahren in der Art ausgeführt, dass man in eine Reihe eiserner Gefässe von etwa 200 bis 300 Liter Inhalt, die in einem gut ventilirten Raume standen, in jedes derselben eine Mischung von 50 Ko. Essigsäure und 50 Ko. Nitrobenzol brachte und nach und

nach in kleinen Mengen 50 Ko. Eisenfeile oder Eisenpulver eintrug. Die anfangs heftige Reaktion befördere man langsam indem man zuweilen die Masse mittelst eines eisernen Spatels langsam aufhebt und umrührt. Das Ganze muss nach Beendigung der Operation eine ziemlich feste Masse von brauner Farbe sein. Man neutralisirt mit Kalk oder Soda und unterwirft der Destillation in Retorten, die jenen, denen man sich zur Erzeugung von Gas bedient ähnlich sind. Die Höhe, bis zu welcher die Temperatur gesteigert werden darf, ist Rothglut der Retorte; um jedoch die Zersetzung des Produktes zu vermeiden ist es von Vortheil, die Flamme nicht direkt auf den Boden der Retorte schlagen, sondern dieselbe erst an einem kleinen Gewölbe oder Feuerbrücke sich brechen zu lassen. Andererseits beschleunigt man die Destillation dadurch, dass die Dämpfe durch kurze, breite, wenig ansteigende Röhren in den Kühlapparat geleitet werden. Es ist ferner vortheilhafter, die Masse nicht direkt auf den Boden der Retorte auszubreiten, sondern auf einer Einlage aus feinem Drahtgeflecht in die Retorte einzuschieben; man kann in dieser Art die einzelnen Chargen rasch auswechseln, ohne dass ein Auskühlen der Retorte nöthig wäre, der Boden der Retorten leidet, da derselbe ganz frei bleibt, ebenso wird die Masse gleichmässiger zersetzt und abdestillirt, da kein Theil derselben einem grösseren Hitzegrade ausgesetzt wird, wie der andere.

Man suchte diese Methode dadurch zu verbessern, dass man die Reaktionsgefässe in entsprechende Kühltonnen setzte und mit Wasser kühlte, und das Gemisch continuirlich mittelst passender Rührer durcheinander mischte. Die Bewegung der Rührer wurde von einem Motor ausgeführt.

Was die Menge der Essigsäure anbelangt, so hat man dieselbe auf 10 Ko. bis 15 Ko. auf je 100 Ko. Nitrobenzol heruntergesetzt, und ausserdem mit ihrem 3- bis 4fachen Gewichte Wasser verdünnt. Man vermindert und verhütet dadurch die Bildung von Benzol und Ammoniak, welche, wie Scheurer-Kestner nachgewiesen hat, entstehen, wenn Nitrobenzol mit einem grossen Ueberschuss von Essigsäure und Eisen behandelt wird, und umsomehr, wenn während der Reaktionsdauer die

Temperatur gesteigert wird. Die Umsetzung ist aus folgenden Gleichungen zu ersehen:

$C_6H_5NO_2$	+	$8H$	=	C_6H_6	+	NH_3	+	$2H_2O$
Nitrobenzol		Wasserstoff	=	Benzin		Ammoniak		Wasser
C_6H_7N	+	$2H$	=	C_6H_6	+	NH_3		
Anilin		Wasserstoff	=	Benzin		Ammoniak		

Unter denselben Umständen haben Hofmann und Nobble die Bildung des Azobenzols beobachtet.

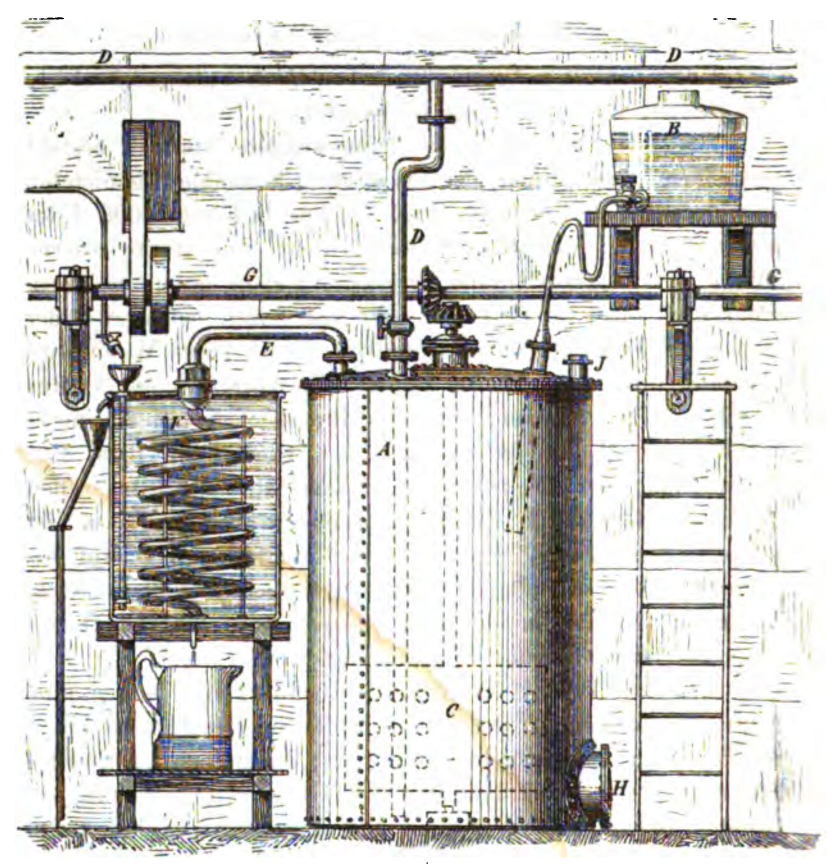
Der jetzt im Allgemeinen angewendete Apparat besteht aus einem gusseisernen oder aus starkem Kesselblech genieteten geschlossenen Cylinder *A* (Fig. 7) von beiläufig 1000 Liter Fassungsraum; durch den Deckel geht eine starke eiserne Welle mit Rührvorrichtung versehen, welche unten in einem Spurlager, oben im Halslager geht und durch conische Räder von einer Transmission ab getrieben wird. Diese Welle wird mitunter hohl gemacht, um Dampf zum Abtreiben des Anilins durchleiten zu können; die zum Bewegen der Masse nothwendige Kraft ist jedoch eine so bedeutende, dass eine Schwächung der Welle nicht rathsam ist. Will man den Apparat gleichzeitig als Destillirapparat benützen, so ist es jedenfalls besser, ein nur zum Einleiten von Dampf bestimmtes Rohr einzufügen; selbstverständlich entfällt letzteres, wenn die Destillation in einem anderen Apparate mit Dampf oder auf offenem Feuer vorgenommen wird.

Auf dem Deckel des Apparates befindet sich ferner eine kurze Eingussröhre *J*, durch welche die zur Reaktion nöthigen Stoffe in den Apparat gebracht werden; dann noch ein zweites Rohr *E*, welches die dampfförmigen Destillationsprodukte ableitet. Das Mannloch *H* dient zum Entleeren des Apparates.

Das Verfahren ist nun Folgendes: Nachdem durch die Eingussröhre *J* 10 Ko. Essigsäure à 8%, welche noch mit dem 6fachen Gewichte Wasser verdünnt worden, eingetragen worden ist*), werden 30 Ko. Eisenfeile und 125 Ko. Nitrobenzin zugefügt, und der Rührapparat in Bewegung gesetzt.

*) Bei folgenden Operationen wird zum Verdünnen das bei der Destillation von Anilin erhaltene Wasser verwendet.

Die Temperatur im Innern des Cylinders wird stürmisch, es entwickelt sich Dampf, welcher durch *E* in den Kühler *F* gelangt, sich dort condensirt und in einem passenden Gefäss aufgefangen wird. Nachdem diese Reaktion vorüber ist, wird



Figur 7.

eine neue Partie Eisenfeile zugesetzt, und damit in Zwischenräumen fortgefahren solange, bis 180 Ko. Eisen, im Ganzen, eingetragen worden sind. Während der ganzen Dauer der Operation muss der Rührer ununterbrochen in Bewegung bleiben, und darf nicht früher, als zwei Stunden n a c h dem letzten Eisenzusatz, abgestellt werden. Die Transformation des Nitro-

benzols in Anilin ist mit einer solchen Wärmeentwickelung verbunden, dass eine stetige Destillation von Nitrobenzol, Benzol und einem saueren Wasser vor sich geht, welche, wie schon erwähnt, in der Kühlschlange *F* condensirt werden; die aufgefangene Flüssigkeit wird jede halbe Stunde in den Apparat zurückgegossen. Je nach Belieben des Constructeurs oder des Fabrikanten können kleine Modificationen in der Anordnung der einzelnen Theile des Apparates vorgenommen werden; so kann der Rührapparat eine gegen den grossen Widerstand, den die Masse auf die Flügel desselben ausübt, veränderte Form derselben erhalten; die Eingussöffnung kann statt oben am Deckel, seitwärts am Apparat angebracht werden; ebenso kann man das Nitrobenzin statt auf einmal in den Apparat zu geben, in einem gleichmässigen Strahle zu dem aus Eisen und Essigsäure bestehenden Gemisch fliessen lassen, in der Art, wie dies in der Zeichnung ersichtlich ist. In diesem Falle wird die ganze Menge Eisenfeile und Essigsäure auf einmal in den Apparat eingetragen. —

Ist die Reduction beendet, so muss die Masse eine röthlich braune Farbe besitzen; sie besteht der Hauptsache nach aus Eisenoxydhydrat, Anilin, Essigsäure und nicht zersetztem Eisen.

Die Extraktion des Anilins aus diesem Gemisch kann in zweierlei Weise geschehen: a) durch Destillation mit überhitztem Dampf, oder b) durch Destillation mit direkter Feuerung. Wird Dampfdestillation beliebt, so lässt man den Rührer, nachdem mit demselben noch zwei Stunden lang, nach dem letzten Eintragen der Eisenfeile, die Masse umgerührt worden ist, abstellen, und den Apparat mehrere Stunden ruhig stehen. Nach dieser Zeit versichert man sich, dass das in den Apparat mündende Dampfrohr nicht versetzt sei, und lässt deshalb nur wenig Dampf durch dasselbe streichen. Dadurch wird die Masse angewärmt und sobald dieselbe zu sieden anfängt, destilliren die flüchtigen Produkte in Gemeinschaft mit Wasserdampf, verdichten sich im Kühler und werden in einem passenden Gefäss aufgefangen. Dieses Verfahren ist insoweit nicht empfehlenswerth, weil eine sehr

grosse Menge Dampf verbraucht wird, und das Anilin nicht absolut im Wasser unlöslich ist.

Mit 1 Ko. Anilin erhält man 12 Liter Wasser.

Um nun Verluste zu vermeiden, müsste man das bei der Destillation abfallende Wasser zum Speisen des Dampfgenerators verwenden.

Destillirt man jedoch auf freiem Feuer, so lässt man den Apparat erst ganz kalt werden, und zieht die Masse durch *H* aus dem Apparat und unterwirft dieselbe, ohne jede frühere Neutralisation, der Destillation aus Gasretorten oder aus Retorten wie solche zur Salpetersäuredarstellung benützt werden. Diese Destillation besitzt den Vortheil, dass sie ein mit wenig Wasser verdünntes Produkt gibt, welches sich vorzugsweise zu Rosanilin eignet.

Das eben erwähnte Verfahren unterscheidet sich von dem ursprünglich angewendeten durch den geringen Verbrauch an Säure, welche die Reaktion einleitet und fortführt. Es ist leicht einzusehen, warum diese geringe Menge genügt, wenn man sich erinnert, dass das Anilin die Eisensalze zersetzt und dass in Folge dessen immer eine gewisse Menge Säure in Freiheit gesetzt wird, welche den continuirlich sich wiederholenden Prozess einleitet.

Bei diesem Verfahren ist ferner die Raschheit beachtenswerth, mit der die Operation vor sich geht; es genügen durchschnittlich zwölf Stunden zur völligen Transformation von 125 Ko. Nitrobenzol in einem einzigen Apparat der vorbemerkten Grösse.

Das Produkt der Destillation ist in den seltensten Fällen so rein, dass dasselbe sofort zur weiteren Verarbeitung tauglich wäre, es enthält gewöhnlich neben Anilin noch Wasser, Essigsäure, Aceton, Benzol u. A. m. Man versetzt dasselbe mit einem Alkali, damit sich das Wasser abscheide, trennt die ölige Schicht von demselben ab, und unterwirft diese einer Rectification. Der zuerst übergehende Theil enthält Aceton, hierauf destillirt Benzol*), schliesslich zwischen + 180 bis

*) Eine grössere Menge desselben dient als Beweis, dass die Reaktion nicht regelmässig vor sich gegangen ist.

230° C. das Anilin. Bei einer zweiten Rectification des Anilins wird der zwischen + 180 bis 230° C. übergehende Theil für sich aufgefangen und in Verkehr gebracht. In manchen Fabriken wird diese letzte Rectification über Aetzkalk vorgenommen, welcher die Essigsäure und die letzten Antheile Wasser an sich zieht. Der Rückstand dieser zweiten Rectification ist von Hofmann näher studirt worden; derselbe fand darin eine Anzahl neuer Stoffe, das Paranilin, Xenylamin, Phenilen-Diamin u. A. m. —

Man hat vielfach andere Methoden zur Darstellung des Anilins vorgeschlagen, ohne jedoch dass dieselben im Stande gewesen wären, vorbemerkte Methode zu verdrängen.

So will Wöhler die Umwandlung des Nitrobenzols in Anilin mittelst einer Lösung von Arseniksäure in starker Kali- und Natronlauge bewerkstelligen. Vohl reducirt das Nitrobenzol mit Traubenzucker in concentrirter Natronlösung, während Rudolph Wagner zu dem gleichen Zwecke das Kupferoxydul-Ammoniak benützt.

Kremer bewirkt die Amidirung des Nitrobenzols durch Erwärmen und schliessliches Sieden einer Mischung, bestehend aus 1 Theil Nitrobenzol, 3 Theilen Wasser und 2 bis $2^1/_2$ Theilen Zinkstaub (ein Produkt, welches man bei der Destillation des Zinkoxyd als Nebenprodukt erhält).

Scheurer-Kestner empfiehlt Zinn und Chlorwasserstoffsäure anzuwenden.

Nach Kekulé fügt man zu Nitrobenzol eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür; es tritt nach einigen Augenblicken eine heftige Reaktion ein und das Nitrobenzol wird unter starker Erhitzung zu Anilin reducirt.

R. Brimmayer fabricirt das Anilin ohne Anwendung von Essigsäure. Er verwendet gröbliches Eisen, sogar Gusseisen. Ein Pulver, das durch ein Sieb von $^9/_{10}$ Millimeter Maschenöffnung geschlagen ist, wirkt noch sehr gut. Die Methode ist folgende: 40 Theile Nitrobenzol bleiben mit 60 Theilen Eisenpulver im angesäuerten Wasser (2 bis $2^1/_2$ % Chlorwasserstoffsäure vom Gewichte des Nitrobenzols) in einem entsprechenden Gefässe drei Tage lang in Digestion, und liefern

durch Destillation 24 Theile Anilin, das durch Kochsalz leicht von dem saueren Wasser getrennt werden kann.

Coblentz endlich zieht eine Mischung von Eisenblechschnitzeln und galvanisch verkupferten Eisenblechschnitzeln allem Anderen vor.

Das Anilin muss, nach welchem Verfahren immer dasselbe bereitet worden sein mag, folgende Eigenschaften besitzen: Es muss im reinen Zustande farblos sein, an der Luft sich röthen, und erst in einer Kältemischung von Aether oder fester Kohlensäure erstarren. Es bricht das Licht ausserordentlich stark. Sein Geruch erinnert an den des frischen Honigs, der Geschmack ist aromatisch brennend. Das specifische Gewicht desselben ist etwas höher als Wasser, und schwankt zwischen 1,001 und 1,010. Das Anilin verdampft zwar bei allen Temperaturen, siedet aber bei + 180° bis 215° C. Im Wasser ist das Anilin ziemlich löslich, und wird schon bei gewöhnlicher Temperatur von demselben in reichlicher Menge aufgenommen. In Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen löst sich das Anilin mit Leichtigkeit, ferner gibt das Anilin ein gutes Lösungsmittel ab für Schwefel, Phosphor, Kampfer, Kolophon, nicht aber für Kopal oder Kautschuk. Es koagulirt Eiweiss.

Das Anilin ist leicht nachzuweisen. Setzt man zu Anilin, welches in Wasser suspendirt ist, einige Tropfen einer Chlorkalklösung, so geht die anfänglich auftretende intensive blaue Farbe rasch in Braun über. Bei Gegenwart der homologen Alkaloide wird die angegebene Färbung immer weniger sichtbar, sie verschwindet in Folge des braunen Produktes, welches das Toluidin gibt. Setzt man aber der zu prüfenden Flüssigkeit eine geringe Menge Aether zu, so werden jene braunen Substanzen sämmtlich von diesem Lösungsmittel aufgenommen und das Wasser färbt sich sehr rein blau.

Eine viel empfindlichere Farbenreaktion als die vorbemerkte Chlorreaktion besteht, wie E. Jacquemin mittheilte, in Folgendem: Versetzt man eine sehr verdünnte Anilinlösung ($^1/_{10000}$ oder verdünnter) mit Chlorkalk, so tritt eine schwach violette oder bräunliche Farbe ein, oder die Flüssigkeit bleibt sogar ganz

farblos. Fügt man alsdann zu einem solchen Gemisch einige Tropfen einer sehr verdünnten Schwefelammonikauflösung, so beobachtet man eine rosenrothe Färbung. Als Grenze der Reaktion giebt Jacquemin 1 Theil Anilin auf 250,000 Theile Wasser an.

Mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat versetzt, zeigen selbst kleine Mengen Anilin eine rein blaue, vergängliche Färbung, die von der des Strichnins unter den nämlichen Umständen sich wesentlich unterscheidet.

C. Méne führt die Gelbfärbung, welche Anilin beim Einleiten von salpetriger Säure erfährt, als charakteristisch an.

Bringt man nach H. Letheby eine Lösung von Anilin in verdünnter Schwefelsäure auf einen Platinstreifen, der den positiven Pol einer kleinen Grove'schen Batterie bildet, und berührt dann die Lösung mit dem negativen Pol, so nimmt die Flüssigkeit sogleich eine purpurrothe Farbe an. Ist die Lösung concentrirt, so setzt sich der Farbstoff als schmutzig blaues Pulver auf dem Platin ab. — Die Eigenschaft der Anilinsalze, Fichtenholz und Hollundermark intensiv gelb zu färben, theilt das Anilin mit mehreren anderen Basen (Coniin, Sinamin).

Als Reagentien auf Anilin schlägt ferner Sidney Lupton vor: 1) Chlorsäure die beim Sieden eine violette, dann zinnoberrothe und endlich rothgelbe Färbung gäbe; 2) Ferridcyankalium, welches beim Kochen mit Anilinsalzen erst eine gelbe, dann eine tiefchromgrüne Lösung liefere; 3) Osmiumsäure (1 Proc. einer Lösung), mit Anilin erhitzt giebt einen dicken, flockigen schwarzen Niederschlag.

Wird Anilin mit rauchender Schwefelsäure übergossen oder mit mässig starker Salpetersäure erwärmt, so wandelt es sich, nach Hofmann, in Pikrinsäure um. Das Anilin verhält sich gegen Säuren wie wasserfreies Ammoniak. Mit Wasserstoffsäuren verbindet es sich direkt ohne Wasser abzuscheiden, mit Sauerstoffsäuren nur bei Gegenwart von Wasser. Krystallin nannte Unverdorben das Anilin deshalb, weil sich die Salze desselben durch die Leichtigkeit, mit der sie krystallisiren, auszeichnen. Bemerkenswerth ist übrigens, dass die Salze des Anilins viel besser krystallisiren, wenn man ihren Lösungen etwas ameisensaures Ammoniak zusetzt. Frisch bereitet, sind diese

Salze fast durchgängig weiss, an der Luft werden sie bald rosenroth.

Wir besitzen bis jetzt kein Verfahren, welches gestatten würde, das Anilin auf dessen Werth zu prüfen. Das Anilin ist meistens ein Gemisch von Anilin, Toluidin und Paratoluidin, (zuweilen selbst Xylidin) in verschiedenen Gewichtsmengen.

Diese zwei Körper besitzen einen so nahe an einander grenzenden Siedepunkt, dass deren Trennung mittelst fractionirter Destillation sehr schwierig, fast unmöglich ist. — A. Rosenstiel, welcher die Gegenwart des Pseudotoluidin in allen Anilinen dargethan, besonders aber in dem aus Indig, welches seiner Zeit als eines der reinsten galt, beschäftigt sich seit Jahren, jene Mittel angeben zu können, um ganz reines Anilin zu gewinnen, welches weder mit Chlorkalk noch mit Aether und angesäuertem Wasser die für das Pseudotoluidin charakteristische Reaktion giebt. Seitdem ist es ihm gelungen, die Empfindlichkeit dieser Probe noch bedeutend zu erhöhen und dadurch wiederum gelang es, Pseudotoluidin selbst in denjenigen Anilinen nachzuweisen, welche zu jener Zeit als völlig rein galten. Rosenstiel hat nun versucht, auch die letzten Spuren Toluidin zu beseitigen, doch haben sich dabei unerwartete Schwierigkeiten gezeigt, welche er in der vorliegenden Mittheilung (Compt. rend. LXXXII, p. 380) aufzählt.

1) Um Anilin auf seine Reinheit zu prüfen, stellt man sich eine wässerige Kalilösung davon her. 100 Gramm Wasser von 17°C. lösen 3,2 Gramm darin auf. 10 C.-C. dieser Lösung werden mit 10 C.-C. Chlornatron (erhalten durch Wechselzersetzung einer Chlorkalklösung von 7°B. und einer kalt gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron) gemischt. Das Verhältniss des Chlornatrons kann unbeschadet der Empfindlichkeit von dem einfachen zum doppelten variiren. Die vorübergehende Färbung Runge's macht sich sogleich bemerkbar; man schüttelt mit 10 C.-C. Aether und trennt den ätherischen Auszug von der wässerigen Flüssigkeit, welche man beseitigt. Jener wird mit ein wenig Wasser gewaschen, die Waschwässer werden wiederum mit Aether geschüttelt und der davon getrennte Aether mit der Hauptportion vereinigt. Letztere endlich

schüttelt man mit etwas angesäuertem Wasser. Wenn man reines Pseudotoluidin oder Anilin aus Indig hat, so nimmt das angesäuerte Wasser die violetrothe Färbung des Pseudotoluidins an; mit gereinigtem Anilin beobachtet man aber keine charakteristische Färbung, d. h. der entstehende Farbstoff ist so gering, dass er durch die gleichzeitig abgeschiedenen braunen Substanzen und den grünblauen Niederschlag, welcher aus Anilin entsteht, verdeckt wird. Diese angesäuerte wässerige Lösung wird nun zu wiederholten kleinen Mengen Aether geschüttelt, welcher die braune Substanz auszieht. Man beseitigt ihn, macht die übrigbleibende wässerige Lösung durch einige Tropfen Kalilösung alkalisch und schüttelt abermals mit Aether, welcher den Farbstoff löst. Endlich beseitigt man den wässerigen Theil dieser Lösung, mischt den ätherischen Theil mit etwas angesäuertem Wasser und überlässt ihn der Ruhe. In den ersten Augenblicken beobachtet man keine Färbung, ein schwacher grünblauer Niederschlag erscheint und verbirgt die violetrothe Färbung des Pseudotoluidins, aber nach einigen Stunden erscheint letztere in ihrer vollen Schönheit.

2) Reines Anilin, welches Rosenstiel noch von seinen früheren Versuchen besass, wurde in Oxalat umgewandelt, dieses Salz viermal aus Wasser umkrystallisirt, darauf in Alkohol gelöst und durch Aether gefällt, in welchem das Oxalat des Pseudotoluidins löslich ist. Letztere Operation wurde zweimal wiederholt, doch gelang es nicht, dadurch völlig reines Anilin, welches die Rosafärbung nicht zeigte, zu gewinnen.

3) Benzol (aus Benzoësäure) wurde in Anilin umgewandelt und auch mit diesem erhielt man die charakteristische Reaktion des Pseudotoluidins.

4) 50 Gramm gut krystallisirte Anthranilsäure wurden bei 150 bis 160° C. im Vacuum geschmolzen; farbloses Anilin destillirte in Wasser über. Die Ausbeute betrug 60%. Die Spaltung ist sehr glatt aber ungeachtet dessen gab das Produkt Pseudotoluidinreaktion.

5) 20 Ko. krystallisirtes Benzol (Schmelzpunkt + 4,2 C.) wurden geschmolzen, durch Abkühlen zum Krystallisiren gebracht, abgepresst und diese Operation während des Winters

sechsmal wiederholt. Der Schmelzpunkt stieg dadurch auf + 5,5° C. und blieb stationär. Es blieben zuletzt nur 5 Ko. Benzol, welche man in Fractionen zum Krystallisiren brachte. Die Mutterlauge und die Krystalle zeigten denselben Schmelzpunkt. Solches Benzol wurde in Anilin verwandelt, das Oxalat desselben dreimal aus Alkohol umkrystallisirt und dann durch kaustisches Natron zersetzt; aber auch dieses Anilin zeigte stark die Pseudotoluidinreaktion. Es wurden einige Versuche angestellt, um das letztere völlig zu beseitigen. Zuerst benutzte Rosenstiel die Löslichkeit des Pseudotoluidins in Wasser, von welchem 100 Theile bei 17° C. 1,3 Theile lösen. Durch sechsmal hintereinander wiederholte Waschungen ging die Hälfte des Anilins in die Waschwässer über; was übrig blieb, gab eine Reaktion, deren Intensität etwa nur noch halb so gross war, als ursprünglich, doch war es nicht möglich, diese Grenze durch neue Waschungen zu überschreiten. Fractionirte Sättigung durch Schwefelsäure mit darauf folgender Destillation im Vacuum gab keine besseren Resultate.

Setzt man Anilin der Einwirkung der atmosphärischen Luft aus, so bräunt es sich; sättigt man es genau mit einer Säure, so tritt ein Moment ein, wo sich die ganze Masse rosa färbt; diese Färbung rührt von dem Pseudorosanilin her, welches durch langsame Oxydation in der Kälte entstanden ist. Rosenstiel suchte diese Reaktion zu benützen um das Pseudotoluidin zu beseitigen. Nach den vorläufigen Versuchen ergab sich, dass es am besten ist, warme Luft durch das Anilin zu leiten und deshalb wählte Rosenstiel folgendes Verfahren. Man brachte das Anilin in einen Ballon, der mit Filtrirpapier vollgestopft war und durchtränkte letzteres vollständig mit der Substanz um eine möglichst grosse Oberfläche zu erzielen. Der Ballon wurde drei Monate lang offen in die Sonne gesetzt und während dieser Zeit öfter geschüttelt. Dann schloss man ihn mit einem Ableitungsrohre und destillirte im Vacuum aus dem Oelbade das Anilin über. Das hiernach zurückbleibende Papier färbte sich mit Essigsäure lebhaft rosa (Rosanilin); das gewonnene Anilin gab immer noch, obgleich sehr schwach, die Pseudotoluidinreaktion. Hiernach ergiebt

sich, dass weder durch wiederholte Krystallisation der Anilinsalze oder der Substanzen, die zur Anilinbereitung dienen (Anthranilsäure, Benzol), aus Wasser, Alkohol oder Aether eine Reinigung von Pseudotoluidin möglich ist. Nur die chemische Wirkung der Luft führt zu einem annähernd günstigen Resultate. Aus der hierdurch dargethanen Schwierigkeit, das Pseudotoluidin zu beseitigen, kann man auf diejenige schliessen, welche die Beseitigung des Toluidins darbieten mag, obgleich die Gegenwart desselben in Ermangelung einer ebenso empfindlichen Reaktion nicht dargethan werden kann. Diese Versuche zeigen von Neuem, dass die Reinheit selbst derjenigen Körper, die mit grösster Sorgfalt erhalten wurden, immer nur eine relative ist.

Reimann lieferte hierher gehörige beachtenswerthe Beiträge. Er stellte sich zur Aufgabe:

a) eine Methode kennen zu lernen, um im käuflichen Anilinöl leicht und sicher den Gehalt von Anilin und Toluidin zu bestimmen;

b) den Einfluss zu erforschen, welchen die Verschiedenheit des Mischungsverhältnisses beider Bestandtheile auf die Ausbeute an Fuchsin ausübt;

c) das Gemisch festzustellen, welches die grösste Menge krystallisirten Farbstoffes liefert.

Es ist leider der Raum zu beschränkt, hier Reimanns mühsame und mit Energie durchgeführte Arbeit (siehe Dingler, polyt. Journ. CLXXVII. S. 133 und daraus R. Wagner's Jahresbericht 1867) in ihrer ganzen Totalität anzuführen. Wir begnügen uns damit, anzuführen:

ad a) dass Reimann eine Tabelle berechnet hat, woraus man, wenn der Siedepunkt bestimmt wurde, sofort den Gehalt eines vorliegenden Anilinöles an Toluidin und Anilin ersehen kann;

ad b) und c) dass ein Gemenge von 75% Anilin und 25% Toluidin für die Fabrikation des Fuchsins als das beste befunden wurde. Jede Veränderung des Mischungsverhältnisses von Anilin und Toluidin zieht immer Nachtheile in Betreff der Qualität und Quantität des Endproduktes nach sich.

Will man in einem Gemisch, z. B. im Toluidin, Anilin

finden, so löst man nach Rosenstiel etwa 1 Gramm des Alkaloids in 10 C.-C. Aether, gibt ein gleiches Volumen Wasser hinzu und versetzt tropfenweise mit einer Chlorkalklösung vom spec. Gew. 1,055, indem man nach jedem Zusatz das Reagens umrührt; bei Gegenwart sehr geringer Mengen von Anilin färbt sich das Wasser nach und nach blau. Man muss jeden Ueberschuss von Chlorkalk vermeiden. Für 1 Gramm Alkaloid sind etwa 5 C.-C. Chlorkalklösung vom spec. Gew. 1,055 nöthig. Durch vergleichende Versuche mit Normalgemischen ist man im Stande, den Anilingehalt des Gemisches bis zu einem gewissen Grade quantitativ bestimmen zu können.

Im Allgemeinen begnügt man sich bei der Prüfung zunächst das spec. Gew. = 1001 bis 1010 zu bestimmen. Ferner vermengt man das Anilin mit der Hälfte seines Gewichtes Schwefelsäure, die man vorher mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt hat. Ein gutes Anilinöl bildet dann einen dicken, weissen Brei von schwefelsaurem Anilin und schwefelsaurem Toluidin, der sich bei Zusatz von mehr, besonders von warmem, Wasser, vollständig zu einer klaren farblosen Flüssigkeit auflöst. Wenn das Anilin theerige Bestandtheile oder Nitrobenzol enthält, so bildet sich auf der Oberfläche dieser Lösung sehr bald ein fettartig schillerndes Häutchen, während die Lösung selbst nicht ganz klar und wasserhell erscheint. Setzt man dem Anilinöl eine geringe Menge von Aetznatron zu und destillirt unter genauer Beobachtung des Siedepunktes ab, unterwirft dann das übergegangene Anilin nochmals einer Destillation für sich, so muss es bei derselben Temperatur übergehen, wie zuerst. Bemerkt man hier bedeutende Abweichungen, so war das Anilin mit Acetanilid und Acetotoluidin verunreinigt. Die Destillation des Anilins unter genauer Beobachtung der Siedetemperatur ist wie wir bereits bemerkt, eines der wichtigsten und am meisten angewandten Prüfungsmittel.

Das Anilin ist ein sehr heftiges Gift. Aus den oft vorkommenden, mitunter recht schweren Vergiftungsfällen, die unter den Arbeitern in den Anilinfabriken vorkommen, ist zu sehen, dass die grössten Vorsichtsmaassregeln gegen das Einathmen der Anilindämpfe geboten erscheinen.

Turnbull und Letheby veröffentlichten zahlreiche Beobachtungen, aus denen hervorgeht, dass das Anilin zu den narkotischen Mitteln zugezählt werden müsse; seine Wirkung äussert sich speciell im Nervensysteme. Die Anilinsalze sind minder giftig, wie das Anilin selbst. Die Aufnahme des Anilins oder der Anilinsalze in das Blut zeigt sich an der violetten Färbung der Lippen und Nägel bei den vergifteten Personen. Als bestes Gegenmittel empfiehlt Bolley das Chlor.

Farbstoffe aus dem Anilin.

Die Zahl der Farbstoffe respective Farbenüancen, welche aus dem Anilin hergestellt werden, ist eine sehr grosse. Die chemische Zusammensetzung vieler dieser Farbstoffe ist genau bekannt; manche kennt man nur als Farbstoff im Allgemeinen. Daraus folgt, dass eine Klassification nach ihrer chemischen Zusammensetzung nicht thunlich, und dass deren Beschreibung, deren Darstellung nur nach den Hauptfarben möglich ist. Die Eintheilung in diesem Werk ist deshalb folgende:

I. Anilinviolet, erhalten direkt aus dem Anilin (Anilin, Williamsviolet, Violet de Paris, Mauveanilin).
II. Rosanilin und Toluidinroth.
III. Derivate des Rosanilins (violet, blau, grün).
IV. Anilinschwarz.
V. Anilingelb, Anilinbraun.

Was die verschiedenen farbigen Reactionen anbelangt, welche man durch Einwirkung verschiedener Körper auf das Anilin erhielt, so ist deren Zahl eine sehr ansehnliche, dass wir sie hier alle anzuführen nicht in der Lage sind, es auch der Raum und die Tendenz dieser Schrift nicht erlaubt. Wir wollen jedoch im Nachstehenden nur jene charakteristischen Reactionen mittheilen, welche direkt oder indirekt auf die Entwickelung der Anilinfarbstofffabrikation von Einfluss waren,

deshalb eine Art historisches Interesse für die Geschichte der Anilinfarbstoffentwickelung besitzen.

Runge erzeugte mit Chlorkalk eine schöne blaue Farbe. Ueberhaupt war Runge der Erste, welcher auf die Anwendung des Anilins in der Färberei hinwies.

Fritzsche liess eine wässerige Lösung von Chromsäure auf Anilin oder dessen Salze wirken und erhielt je nach dem Grade der Concentration einen grünen, blauen oder schwarzen Niederschlag.

Beissenhirtz befeuchtete Anilin oder Anilinsalze auf einem Porcellanteller mit einigen Tropfen Schwefelsäure, setzte Kaliumbichromat zu und erhielt eine brillante, aber bald verschwindende blaue Färbung.

Roquencourt und Dorot erhielten einen Farbstoff durch Behandeln des Anilins mit Chromsäure.

Girardet und de Laire haben Minium und Bleiglätte auf Anilin wirken lassen.

Stenhouse beschrieb die Wirkung des Furfurols auf Anilin; in gleicher Weise auch

Jules Persoz unabhängig von dem Vorigen.

Letheby studirte die Wirkung der Elektricität auf eine sauere Lösung des Anilinsulfates.

Ch. Lauth jene der Jodsäure auf Anilinöl; ferner erhielt derselbe eine rothe Farbe, als er ein Zinnsalz auf ein Gemisch von Anilin und Nitrobenzol wirken liess.

Delvaux liess hohe Wärmegrade auf Anilinchlorhydrat wirken, oder behandelte das Anilin mit Chromsäure; ähnliche Versuche unternahm Montheit.

Fred. Fol erhielt einen rothen Farbstoff durch Einwirkung von Indigblau auf Anilin.

Parkes behandelte das Anilin mit Chlorschwefel, während

Crossby aus Sulfocarbanilid mittelst rauchender Salpetersäure einen rothen Farbstoff herstellte.

Chevalier erhielt Roth und Violet durch Aktion von Natriumnitrit auf Anilinarseniat bei + 100° C.

Städler studirte die Wirkung des Azobenzols, Benzidins und Nitrobenzols auf Anilin und Toluidin.

I. Anilinviolet.

Die Darstellungsweisen des Anilinviolets sind sehr zahlreich; die im Nachstehenden beschriebenen besitzen stets das Anilinöl als ihren Ausgangspunkt.

Das Anilinviolet mit seinen Farbenabstufungen ist bekannt unter den Namen Anileïn, Mauveïn, William's violet, Violet de Paris, Mauvanilin, Rosalan, Indisin, Harmalin, Tyralin, Phenameïn, Violin, Violet Parme, Anilinpurpur, Tyrischpurpur, Violetliquer, Dahliablau.

Das Anilinviolet wurde, wie bereits erwähnt, zuerst von W. Perkin erhalten. Dasselbe wird dargestellt, wenn man eine kalte verdünnte Anilinsulfatlösung (oder die schwefelsauren Salze der mit dem Anilin homologen Basen Toluidin, Xylidin, Cumidin) mit einer kalten verdünnten Kaliumbichromatlösung vermischt, welche so viel Kali enthält, dass dasselbe die Schwefelsäure des schwefelsauren Anilins in neutrales schwefelsaures Kali verwandeln kann und das Gemenge 10—12 Stunden sich selbst überlässt. Der während dieser Zeit entstandene schwarze Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 100° C. mit leichtem Steinkohlentheeröl behandelt, um beigemengtes Harz zu entfernen.

Der Rückstand wird wiederholt mit Alkohol oder Holzgeist ausgekocht und der Alkohol aus einem geeigneten Apparate zum grössten Theile abdestillirt. Der schöne broncefarbige Rückstand liefert den Farbstoff im Zustande der Reinheit.

Fast alle Oxydationskörper geben ein Anilinviolet, wenn man dieselben in wässeriger Lösung auf ein Anilinsalz wirken lässt, wie wir aus den zahlreichen Vorschlägen, von denen wir im Nachfolgenden einige der besseren hier mittheilen, sehen.

Scheuerer-Kästner empfiehlt auf 10 Theile Anilin eine concentrirte Lösung von 8 bis 10 Theilen Kaliumbichromat und 5 Theile Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. wirken zu lassen.

Bolley, sowie Beale und Kirkham benützen die Runge'sche Chlorkalkreaction zur Erzeugung des violetten Farbstoffes.

Ch. Lauth und P. Depouilly liessen sich am 19. Januar 1860 in Frankreich ein ähnliches Verfahren patentiren. Sie behandeln nämlich die Auflösung eines Anilinsalzes mit einer Lösung von Chlorkalk so lange, bis sich ein dunkelvioletter Niederschlag bildet. Derselbe wird mit schwach gesäuertem Wasser gewaschen, dann mit einer beliebigen concentrirten Säure z. B. Schwefelsäure behandelt und nachdem die Auflösung bewerkstelligt ist, das Produkt durch eine grosse Menge Wasser gefüllt. Dieser Niederschlag getrocknet, oder in Alkohol, Säure und Wasser gelöst, stellt die hinreichend reine Handelswaare dar. Die Patentträger erwähnten, dass ihr Verfahren vor dem Perkin'schen den Vorzug habe, dass nicht eine Menge fremdartiger Substanzen (Harze, Chromoxydsalze u. dgl. m.) eingeführt werden, welche die Reindarstellung des Violets erschweren und kostspielig machen. Dem entgegen wird jedoch von anderer Seite entgegengestellt, dass es nie nach dem Verfahren Lauth und Depouilly gelingt ein Produkt von der Schönheit des Perkin'schen Violet zu erhalten. Krieg bemerkt noch ausserdem, dass es ihm nie gelang, auf diesem Wege ein Violet darzustellen; das Oxydationsprodukt war stets harzhaltig und gab ein unreines braunstichiges Violet.

R. D. Kay benutzt essigsaures, schwefelsaures oder salzsaures Anilin (Patent vom Mai 1859), welches freie Säure enthält. Wenn Schwefelsäure angewendet wird, was am besten ist, mischt man 50 Theile Anilin (in Gestalt von schwefelsaurem, salzsaurem oder essigsaurem Salz) mit 40 Theilen Schwefelsäure, die man mit 1400 Theilen Wasser verdünnt hat. Dieser Mischung fügt man 200 Theile Braunstein hinzu, worauf das Ganze auf 100° C. unter Umrühren erhitzt wird, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Die Flüssigkeit, welche den Farbstoff gelöst enthält, wird dann vom Niederschlage abfiltrirt, letzterer behufs Auflösung des etwa noch in ihm enthaltenen Farbstoffes mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, die Flüssigkeit wieder abfiltrirt und der ersteren hinzugefügt. Der so gewonnenen Farbstofflösung setzt man Ammoniak in solcher Menge hinzu, dass die Säure neutralisirt wird, wobei der Farbstoff zugleich mit Manganoxydul sich niederschlägt. Dieser Niederschlag

wird abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und sodann mit Weingeist oder Holzgeist digerirt, welcher den Farbstoff auflöst, so dass derselbe dadurch von den übrigen Bestandtheilen des Niederschlages getrennt wird. Die filtrirte Lösung enthält nun den mit dem unpassenden Namen „Harmalin“ bezeichneten Farbstoff.

Statt die Flüssigkeit von dem bei der Behandlung der Anilinlösung mit Braunstein entstandenen Niederschlage abzusondern, kann man der ganzen Mischung, sobald die Oxydation beendigt ist, ein Alkali hinzufügen, so dass der Farbstoff niedergeschlagen wird. Man filtrirt dann den Niederschlag ab, wäscht ihn wiederholt mit Wasser und behandelt ihn darauf mit Alkohol, um den Farbstoff aufzulösen. Bei dieser Verfahrungsweise muss man aber schwächeren Spiritus anwenden, damit nicht harzige Stoffe, welche bei der Reaction entstanden sind, sich mit auflösen.

Dieses Harmalin ist ein Purpurviolet, und je nachdem man mehr oder weniger Säure anwendet, erhält man mehr oder weniger violette Nüancen.

C. Greville Williams wendet gleiche Aequivalente übermangansaures Kalium und Anilinsulfat, beide in wässeriger Lösung an. Durch diese Reaction bildet sich neben Violet noch eine karmoisinrothe Farbe. (Englisches Patent vom 3. April 1859.)

Nach Price mischt man 1 Aequivalent Anilin, 2 Aequivalente Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew. mit der zwanzigfachen Menge des Anilins Wasser, erhitzt bis zum Siedepunkt, gibt ein Aequivalent Bleisuperoxyd hinzu, kocht noch einige Zeit und filtrirt. Durch diese Behandlung erhält man eine dunkelviolette Flüssigkeit. Man reinigt die erhaltene Violinlösung durch Vermischen mit kaustischem Kali, Destilliren und Filtriren des in der Retorte gebliebenen Rückstandes. Auf dem Filtrum verbleibt das „Violin“. Zum Färben wird das Violin geeignet gemacht, wenn man den oben beschriebenen Rückstand auf dem Filtrum mit Wasser auswäscht, trocknet, dann mit angesäuertem Wasser kocht, bis sich nichts mehr auflöst, hernach filtrirt, und die filtrirte Flüssigkeit bis zur Hälfte eindampft. In dieser Lösung wird gefärbt. Behandelt

man diese Lösung mit kaustischem Kali, so erhält man das Präparat in festem Zustande.

Behandelt man das Anilinsulfat der vorstehenden Vorschrift mit 2 Aequivalenten Bleisuperoxyd, so erhält man ein stark rothstichiges Violet, das Roseïn (Rosalin) (Englisches Patent vom 25. Mai 1859). Vogel setzt zu einer klaren Lösung von käuflichem chlorwasserstoffsaurem Anilin eine warme oder kalte Lösung von chromsaurem Kupferoxyd. Sofort wird die Flüssigkeit grün und es scheidet sich ein dunkler Niederschlag ab. Derselbe einigemal mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann in Alkohol gelöst, giebt ohne weitere Reinigung ein schönes Violet.

M. J. Stark vermischt Anilin mit seinem gleichen Gewichte Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Weinsäure oder einer anderen Säure, welche sich mit diesen Körpern verbindet, ganz besonders ist zu empfehlen eine aus gleichen Theilen bestehende Substanz von Salzsäure und Salpetersäure, verdünnt die Flüssigkeit mit der gleichen Menge Wassers und behandelt sie sodann mit einer Lösung von Blutlaugensalz (Ferridcyankalium). Von dem Letzteren wendet man eine gleiche Gewichtsmenge an, wie vom Anilin, und löst sie in der zehnfachen Menge Wassers auf. Dieser Lösung fügt man die saure Anilinlösung hinzu, worauf die Mischung nach und nach bis zum Kochen erhitzt und 2—3 Stunden oder länger gekocht wird. Nach hinreichendem Kochen lässt man die Mischung erkalten, sondert den entstandenen graublauen Niederschlag durch Dekantiren oder Filtriren von der Flüssigkeit ab, und wäscht ihn ein- oder zweimal mit Wasser. Hierauf bringt man diesen Niederschlag, während er noch feucht ist, mit einer Auflösung von 1 Theil Weinsäure mit 2 Theilen Wasser zusammen und kocht ihn damit eine oder mehrere Stunden lang. Die sauere Flüssigkeit, welche nur den Farbstoff aufgelöst enthält, wird dann abfiltrirt. Das Kochen des Niederschlages mit Weinsäurelösung wird nöthigenfalls nochmals wiederholt. Die erhaltene saure Lösung des Farbstoffes kann als solche zum Färben verwendet werden. Stark aber behandelt sie in folgender Art weiter: Man vermischt sie nach dem Erkalten bis zur Neutralisation oder bis

zur schwach basischen Reaktion mit Ammoniak, wodurch der Farbstoff niedergeschlagen wird, den man sodann durch Dekantiren oder Filtriren von der Flüssigkeit trennt. Stark löst diesen Niederschlag nachher in Holzgeist oder Alkohol auf, wodurch man eine sehr beständige, prächtig purpur-violette Färbung erhält. Stark nennt diese Färbeflüssigkeit oder den darin enthaltenen Farbstoff „Tyralin“. Durch Abänderung der Mengenverhältnisse der Materialien kann man verschiedene Nüancen erzielen. Die von dem graublauen Niederschlage abfiltrirte Blutlaugensalzlösung kann noch Anilin enthalten. Um dieses ebenfalls zu benützen, fügt man der Lösung noch etwas Blutlaugensalzlösung hinzu und kocht, worauf eine fernere Portion des graublauen Niederschlages entsteht, den man in angegebener Weise behandelt. P. Guyot nennt „Lydin“ eine violette Anilinfarbe, zu deren Darstellung 100 Gramm Anilin in 100 Gramm mit 120 C.-C. destillirten Wassers verdünnter rauchender Salzsäure gelöst und in eine Lösung von 90 Gramm Ferridcyankalium in 850 C.-C. Wasser gegossen, das Ganze $1^1/_2$ Stunden lang zum Kochen erhitzt, nach dem Erkalten der sich bildende Niederschlag durch Decantiren gewaschen und dann in einer gesättigten Lösung von Weinsäure oder Oxalsäure gelöst wird, wodurch sich der violette Farbstoff sofort bildet. Höchst wahrscheinlich würde auch Citronensäure ebenso wie Weinsäure wirken. Abgedampft bildet die violette Lösung ein teigförmiges Extract, das in Wasser löslich ist. Die Lösung des Farbstoffs in der organischen Säure kann zum Färben von Seide und Wolle ohne Beize dienen; auch mit Thonerdebeizen behandelte Baumwolle nimmt den Farbstoff an. Durch Alkalien wird der Farbstoff aus seiner saueren Lösung gefällt; durch Alkohol oder Holzgeist kann er gereinigt werden. Unterschwefligsaures Natron giebt einen sehr hellen blauvioletten Niederschlag, Thonerde einen violet-rosafarbigen Lack. Reines Lydin ist ein violettes Pulver, in Alkohol löslich, in Aether und Benzol wenig, in Wasser unlöslich. Stärke nimmt das Lydin aus alkoholischer Lösung auf; die so erhaltenen farbigen Pulver können in der Papierfabrikation und in der Lithographie Verwendung finden. Die mit Lydin gefärbten Stoffe werden durch

kohlensaure Alkalien nicht angegriffen, auch Ammoniak wirkt nicht auf Seide, die mit Lydin gefärbt ist.

Die einzigen Methoden, welche im Fabriksbetriebe angewendet werden, sind jene mit Chlorkalk, mit Kaliumbichromat, ferner das Verfahren von Dale und Caro. Nach diesen wird ein Aequivalent irgend eines Anilinsalzes, sei es -acetat, -chlorhydrat, -sulfat oder -nitrat mit 6 Aequivalenten Kupferchlorid oder Kupfervitriol, zu welchem man 6 bis 12 Aequivalente Kalium- oder Natriumchlorid zugesetzt hat, vermischt. Man löst alles in der genügenden Menge Wasser und kocht so lange, bis sich ein schwarzer Niederschlag gebildet hat. Drei Stunden später unterbricht man die Operation, filtrirt und wäscht mit einer schwachen Lösung von kaustischem oder kohlensaurem Alkali so lange aus, bis alles lösliche Chlorid entfernt ist. Durch Kochen mit Wasser geht der Farbstoff in Lösung, der dann durch ein kaustisches oder kohlensaures Alkali gefällt, in Holzgeist oder Alkohol gelöst und verwendet werden kann. Beim Kochen mit Wasser bleibt ein Theil des dunklen Niederschlages ungelöst, man trocknet denselben bei + 100° C. und zieht ihn mit Holzgeist oder Alkohol von 0,95 spec. Gew. aus. Man destillirt das Lösungsmittel ab, schlägt den Farbstoff, wie vordem angegeben, nieder und behandelt ihn wieder in der beschriebenen Weise. Das Verfahren mit Kaliumbichromat wird jedoch am meisten angewendet.

Franc und Tabourin haben die Methode insoweit modificirt, dass dieselben statt kochendem Wasser Alkohol zum Lösen des Anilinvioletts benützen und zwar verfahren sie in folgender Weise: In einem Arbeitslokal befinden sich an 12 grosse Kufen von 300 bis 400 Liter Inhalt, welche über 3 Reihen ähnlicher, zur Füllung des extrahirten Produktes dienender Kufen aufgestellt sind. Neben diesem Arbeitslokal sind 24 andere Kufen von derselben Grösse einer Reihe von Filtern gegenüber gestellt, und in diesen Kufen macht man die Mischung von Anilin, Schwefelsäure und zweifachchromsaurem Kalium. In einer dieser Kufen löst man auf: 4 Ko. Anilin mit 2 Ko. 120 Schwefelsäure von 66° B. und 60 Liter Wasser. Man erhitzt das Gemisch durch ein Dampfrohr bis das schwefelsaure

Anilin völlig gelöst ist; nach vollständigem Abkühlen lässt man dann eine kalte Lösung von 6 Ko. 360 zweifachchromsaures Kalium in 40 Liter Wasser in schwachem Strahl zufliessen. Die trübe, dunkle Masse rührt man während 2 Tage zeitweilig um und giesst dann soviel heisses Wasser zu, dass die Kufe gefüllt ist. Nach völligem Absetzen wird decantirt, 3- bis 4mal der Niederschlag gewaschen und dann auf Filtern abtropfen gelassen. Dann wäscht man diese Filter 3mal mit Wasser aus, welches mit Schwefelsäure versetzt ist und 2° B. zeigt, und süsst dann so lange mit kaltem Wasser aus, bis das Filtrat nur schwach gelblich durchgeht. Dann gibt man das Produkt von den Filtern in eine der Extrahirkufen, und lässt es zwei Stunden unter Umrühren mit Wasser kochen. Nach dem Kochen reicht ein- bis zweistündige Ruhe aus, um durch ein Filter aus doppelter Leinwand, welches auf den Füllungskufen angebracht ist, decantiren zu können. Das Kochen wird dann noch 5 bis 6mal wiederholt bis das Wasser keinen Farbstoff mehr aufnimmt. Diese gefärbten Bäder werden hernach in der Wärme durch 1 Liter Aetznatron per Kufe gefällt, nach dem Absetzenlassen decantirt, und das gefällte Violet filtrirt, indem man es auf dem Filter lässt, bis der Teig eine gewisse Consistenz erhalten, und schliesslich 1—2 Mal mit heissem Wasser gewaschen. Um das Produkt von den stets anwesenden Spuren des ersten schwarzen Niederschlages zu reinigen, rührt man den Teig mit $^1/_{20}$ seines Gewichtes Essigsäure an, und kocht ihn wieder in einer besonderen Kufe, decantirt und fällt wieder mit Aetznatron. Der rohe Teig wird alsdann in einem eigenen Extractionsapparate, nachdem er früher getrocknet und fein pulverisirt worden ist, mit Alkohol ausgezogen, und der Alkohol abdestillirt, wodurch am Boden der Blase ein sehr concentrirtes Extrakt zurückbleibt, welches man in einem grossen Kessel mit Wasser kochen lässt, und hernach in gewöhnlicher Weise fällt.

Man brachte das getrocknete rohe Produkt, welches durch Verarbeitung von 24 Ko. Anilin gewonnen war, in einen grossen kupfernen Kessel von 1 Meter Höhe und gleichem Durchmesser. In 10 Centimeter Entfernung vom Boden dieses Kessels ist darin ein

starkes kupfernes Sieb angebracht und mit grober Leinwand bedeckt; auf diese Leinwand legt man noch ein feines Sieb und auf letzteres eine sehr dicke Strohmatte. Im unteren Theile des Kessels und nahe an seinem Boden circulirt eine Dampfschlange, welche ihr sämmtliches condensirtes Wasser nach Aussen entleert, und in der Mitte dieser Schlange geht ein kupfernes Rohr nach dem Sieb hinauf, von welchem es nur 2 Centimeter entfernt ist. Dieses Rohr führt zu einem tiefer unten angebrachten Kessel mit doppeltem Boden; letzterer nimmt den mit Farbstoff beladenen Alkohol auf, welchen man neuerdings im oberen Kessel destilliren lässt, nachdem man ihn vorher mittelst eines Kühlrohres condensirt hat, welches ganz nahe an dem, den kupfernen Kessel luftdicht schliessenden Deckel angebracht ist. Es versteht sich von selbst, dass dieser Apparat mit einem Sicherheitsventile versehen ist. Um den grossen kupfernen Kessel vollständig von der gefärbten Flüssigkeit zu entleeren, welche sich am Boden desselben unter dem Austrittsrohre anhäuft, bringt man am Boden ein kleines Rohr an, welches mit einem Hahne versehen ist, den man am Ende einer jeden Operation öffnet. Um den beschriebenen Extractionsapparat zu beschicken, schüttet man das schwarze Pulver auf das Sieb und begiesst es dann mit 250 bis 300 Litern Alkohol; nachdem man hierauf den Deckel gut geschlossen und die zum doppelten Boden des unteren Kessels führenden Röhren angebracht hat, lässt man den Dampf in die Schlange einströmen, um die Flüssigkeit zu erhitzen, welche sich bald unter dem Siebe anhäuft und erst ablaufen kann, nachdem sie das Niveau des Rohres erreicht hat, dessen Oeffnung ein wenig unter dem Siebe endigt. Man erhält so den Apparat 2 Tage lang im Gange, indem man beständig den Alkohol wieder auf den ersten Kessel überdestillirt, so dass man am Ende nur noch die alkoholische, stark mit Farbstoff beladene Flüssigkeit in einen anderen Destillirapparat überzufüllen braucht, um daraus allen Alkohol wieder zu gewinnen.

Später hat man dieses Verfahren abgeändert und die ersten Produkte der Oxydation des Anilins blos mit Wasser durch viermaliges Decantiren gewaschen, filtrirt und dann mit Wasser in

grossen Kufen jede von 1200 Liter Inhalt extrahirt. Man erschöpft in jeder dieser Kufen das Produkt von 12 Ko. Anilin, welches je nach seiner Güte in 7 bis 8 Ko. Schwefelsäure gelöst und durch 17 Ko. Kaliumbichromat oxydirt wird, indem man dabei eine der schwefelsauren Anilinlösung entsprechende Menge Wasser, nämlich 100 Liter für jede Mischung, anwendet. Das Kochen jeder Portion wird achtmal wiederholt, und dauert jedesmal 3 Stunden. Die violetten Flüssigkeiten decantirt man in eine Reihe grosser Kufen, welche unter den anderen angebracht sind, und macht dann das Violet wie oben fertig. Im Durchschnitt erhält man vom angewandten Anilin nicht über 70% concentr. violetten Teig, so also, dass 1 Ko. Anilin durchschnittlich 700 Gramm Violet als Teig liefert, welcher 7% völlig lösliches trockenes Produkt enthält.

Es sollen noch die verschiedenen Zufälle besprochen werden, welche bei der Fabrikation des Anilinvioletts mittelst zweifach chromsauren Kalis eintreten können. Im Sommer nämlich vermindert sich die Ausbeute beträchtlich, was blos daher rührt, dass sich die Gemische von Anilin und Oxydationsmittel nicht hinreichend abkühlen. Im Winter hingegen, wo man ganz kalte Auflösungen miteinander mischen kann, erfolgt wegen der langsameren Reaction niemals eine Verbrennung des Farbstoffes. Man bemerkte keinen Unterschied, als man das chromsaure Kali auf das schwefelsaure Anilin 2 Tage oder längere Zeit einwirken liess, denn nachdem die Einwirkung vollständig stattgefunden hat, was in der Regel schon nach 24 Stunden der Fall ist, hat man keine Verbrennung mehr zu fürchten. Ein anderer sehr wesentlicher Punkt bei der Fabrikation des Anilinvioletts ist die Wahl des Anilins. Im Handel kommt nämlich sogenanntes A n i l i n f ü r R o t h und A n i l i n f ü r V i o l e t vor; der Unterschied zwischen beiden ist in dem specifischen Gewichte. Das Anilin für Violet hat ein spec. Gew. von 1,007, wogegen das Anilin für Roth stets 1,012 bis 1,016 spec. Gew. zeigte. Letzteres Anilin enthält offenbar viel Unreinigkeiten, denn wenn man es in einem Ueberschusse von kochender verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auflöst, so hinterlässt es stets einen beträchtlichen Rückstand (bis 28%)

welcher aus Benzol, Naphtalin und Spuren von Phenylsäure besteht. Offenbar also hängt die Ausbeute an Farbstoff von der Reinheit des Anilins ab.

Das Violet mit Chlorkalk erhält man durch Lösen von 100 Ko. Anilin in 100 Ko. Chlorwasserstoffsäure. Das salzsaure Anilin wird mit 100 Liter Wasser vermischt und dann noch 6000 Liter einer Chlorkalklösung zugefügt, welche auf je 100 Liter Flüssigkeit 1,5 Liter actives Chlor enthält. Es entsteht ein schwarzer Niederschlag, der wie bekannt behandelt wird.

Das Violet, nach welcher Methode immer es hergestellt worden sein mag, ist sehr schwierig in immer egaler, gleichmässiger Farbennüance zu erhalten; die grössere oder geringere Menge Säure, die die Mischung enthält, ein höherer oder niedrigerer Wärmegrad während der Operation, die Concentration der Lösungen, alle diese haben eine gewisse undefinirbare Wirkung auf den Farbenton.

Dass das Anilinöl selbst den grössten Einfluss auf die Schönheit, die Güte und Menge des Produktes besitzt, braucht nicht des Weiteren ausgeführt zu werden. Es muss deshalb, als den Hauptfactor, auf dessen Tauglichkeit vorzugsweise Rücksicht genommen werden, und zieht man im Allgemeinen hochsiedende Aniline zur Darstellung von Violet allen anderen vor.

Das Anilinviolet kommt gewöhnlich in Teigform (en pâte), im Handel vor, welcher 8—9% trockenen Farbstoffes enthält. Um sich von dessen Güte einen beiläufigen Begriff zu machen, wiegt man eine gewisse Menge des Farbstoffes ab, löst dasselbe im kochenden Wasser, und färbt eine bekannte Menge Wolle aus. Aus der Farbe, welche die Wolle annimmt, und die man mit einem bereits vorhandenen Muster vergleicht, schätzt man den Werth des Präparates. Um mit Violet zu färben, genügt es, dasselbe im kochenden Wasser zu lösen, absetzen zu lassen, und die klare Flüssigkeit in die Farbekufe einzulassen; für Seide setzt man eine Kleinigkeit Weinsäure zu, für Wolle eine Mischung von Weinstein oder Alaun.

Für den Druck verdickt man das gelöste oder nicht gelöste Violet mit Gummilösung oder Albumin; man druckt und

dampft aus. Man kann aber auch das Albumin selbst drucken, hierauf dämpfen, und schliesslich aus der Flotte färben.

Das Tannin besitzt die Eigenschaft, mit dem Violet eine Art unlöslichen Lack zu bilden. Man kann diese Eigenschaft benützen, um in verschiedener Art das Anilin zu verwenden, sei es, dass man diese Art Lack selbst entstehen lässt, dann in Alkohol oder Essigsäure löst, druckt und dämpft, sei es, dass man das Tannin in Verbindung mit einem Blei- oder Zinnsalz auf die Faser fixirt, und das so vorbereitete Zeug aus einer Violetlösung ausfärbt. Endlich kann man das Violet mit Thonerdenatron oder auch mit arseniksaurer Thonerde fixiren.

Das sind die hauptsächlichsten Stoffe, deren man sich beim Fixiren des Farbstoffes auf die Thierfaser bedient. Wie wir bereits vorher erwähnt, kommt das Anilinviolet in Teigform in den Handel; derselbe ist gewöhnlich schwarzbraun von Ansehen. Getrocknet stellt das Violet schwarzbraunes glänzendes Pulver oder Stückchen dar; im krystallinischen Zustande besitzt es ein prachtvolles gelbgrünes, glänzendes Ansehen.

Die Lösung des Violet in Wasser, Alkohol, Holzgeist, Anilin, Glycerin, Aceton, organischen Säuren ist prachtvoll violet; in Mineralsäuren löst es sich mit blauer Farbe; Alkalien fällen dasselbe aus diesen Lösungen unverändert aus. Aus der essigsauren Lösung erhält man dasselbe in Krystallform. Rauchende Schwefelsäure, welche dasselbe sehr leicht löst, scheint mit demselben eine schwefelsaure Verbindung einzugehen. Die Wirkung von Oxydationsmitteln auf das Violet wurde zuerst von Willm studirt, welcher die Bildung eines rothen Stoffes beobachtete, als er die essigsaure Lösung des Violet mit Bleisuperoxyd behandelte. Salpetersäure und Chlor wirken in ähnlicher Weise. Duprey liess sich diese Reaktion und die Bildung des rothen Farbstoffes patentiren, und bemerkt, dass diese Farbe ebenso, ja noch schönere Farbennüancen gibt als Safflor, und dass sie beständiger seien als der letzterwähnte Farbstoff.

Wird das Anilinviolet höheren Temperaturgraden aus-

gesetzt, so entwickeln sich violette Dämpfe, der Farbstoff zersetzt sich dabei vollständig, ein Grund, warum man denselben durch Sublimation nicht erhalten kann. Durch Anilin wird dasselbe in einen blauen Farbstoff umgesetzt, welcher wahrscheinlich ein Phenylderivat sein dürfte.

Aldehyd wirkt auf das Anileïn, indem es dasselbe in einen sehr reinen grauen Körper ändert. Um ihn zu erhalten, löst man 10 Ko. Violet en pâte in 11 Ko. Schwefelsäure von 66° B. und setzt der Lösung 6 Ko. Aldehyd des Handels zu. Man lässt die Mischung etwa 5 Stunden auf einander wirken, löst nach dieser Zeit im Wasser und fällt aus; man erhält in dieser Weise ein sehr schönes Grau.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Anilinviolet liegen viele Arbeiten vor.

Willm hat für Violet die Formel = $C_{18}H_{17}N_3O$ aufgestellt; Scheuerer-Kestner = $C_{30}H_{14}N_2O_2$.

Nach Perkin wäre das von ihm dargestellte Violet das Sulfat einer, Mauveïn genannten, Base von der Zusammensetzung $C_{27}H_{24}N_4$. Das zu seinen Untersuchungen nöthige Violet stellte Perkin in der Art dar, dass er eine kochende Lösung des krystallinischen Anilinviolet mit Aetznatron fällte und dadurch einen Niederschlag erhielt. Das Violet en pâte des Handels ist mehr oder minder reines Mauveïn. Diese Base besitzt dieselben Eigenschaften wie das Anileïn. Sie verbindet sich mit Säuren zu Salzen, die sich jedoch sehr leicht zersetzen. Nach Perkin ist die alkoholische Lösung des Mauveïn violet, die der Mauveïnsalze purpurroth. Perkin selbst hat die Bildung des Mauveïn nicht gekannt. Hofmann bewies, dass es von Rosanilin abstamme.

Obwohl man durch Oxydation von $C_6H_7CN + 3C_7H_9N$ erhalten kann $C_{27}H_{24}N_4$, so ist es noch nicht als ganz sicher bewiesen, dass bei der Darstellung des Violet die Gegenwart von Toluidin unumgänglich nothwendig wäre, denn Schützenberger erhielt ein sehr charakteristisches Violet, als er eine Anilinlösung, dargestellt aus Indigo mit Kaliumbichromat, behandelte. Es ist möglich, ja vielleicht wahrscheinlich, dass es verschiedene violette Verbindungen des Anilins giebt, wie ja das durch

Chlorkalk dargestellte Violet erheblich verschiedene Eigenschaften besitzt, wie das durch Kaliumbichromat erhaltene.

Ch. Lauth hat die Beobachtung gemacht, dass ein Violet welches aus mehrmals rectificirtem Anilin, das einen constanten Siedepunkt von 183° C. besass, dargestellt worden ist, schon mehr eine blaue als eine violette Farbe besass.

G. Williams Violet.

Williams benützt jenen Theil des Steinkohlentheeres, welcher bei + 177° C. siedet. Er vermischt nun mit Amyljodür, Wasser und einem Ueberschuss von Ammoniak in einem Ballon, welcher mit einer Kühlvorrichtung in Verbindung steht und kocht so lange, bis die ölartige Mischung eine schöne purpurrothe Farbe angenommen hat. Jene Theerdestillationsprodukte, welche über + 177° C. destilliren, werden mit dem gleichen Gewichte Amyljodür gemischt und in einem Autoclaven bei 121° C. erhitzt. Nach einer entsprechend berechneten Zeit wird Wasser und ein Oxydationskörper z. B. Quecksilberoxyd zugesetzt, und nun so lange gekocht, bis die gewünschte Farbenüance erzielt ist.

Das in dieser Art erhaltene Violet färbt die Faser echt und lebhaft violet.

Methyl-anilinviolet.

Violet de Paris.

Dieser Farbstoff wurde im Jahre 1861 zuerst von Ch. Lauth dargestellt. Derselbe beobachtete, dass wenn Methylanilin mit Oxydationsmitteln behandelt wird, sich ein im Wasser löslicher violetter Farbstoff von prachtvoller Farbenüance bilde, der alles Dagewesene an Schönheit und Lebhaftigkeit der Farbe übertreffe. Trotz ihrer Schönheit fand diese Farbe wenig Anklang, weil sie weniger beständig wie Perkin's Violet war. Erst den Bemühungen Poirrier-Bardy's gelang es, dasselbe in gewünschter Haltbarkeit darzustellen.

Man bereitet dieses Violet, indem man unter Druck durch

3 bis 4 Stunden 100 Theile eines völlig toluidinfreien, salzsauren Anilins mit 50 Theilen bis 80 Theilen Methylalkohol bei + 250° C. erhitzt. Das Produkt wird mit Alkali neutralisirt, und um die gleichzeitig entstandenen polymeren Verbindungen zu entfernen, durch nochmalige Rectification gereinigt, man erhält so ein constant zwischen + 198° bis 205° C. siedendes Gemisch von Methylanilin und Dimethylanilin.

Die Transformation des Methylanilins in Violet nach dem Verfahren Poirrier-Bardy wird gewöhnlich in der Art vorgenommen, dass man eine Mischung von 100 Theilen Methylanilin, 80 Theilen Kaliumchlorat und 20 Theilen Jod in einem emaillirten Kessel, welcher in einem Wasserbade steht, erhitzt. Der Zusatz von Jod und chlorsaurem Kali wird in kleinen Mengen in der Art vorgenommen, dass die ganze Menge erst in einigen Stunden verbraucht ist. Nach dem ersten Zusatz erwärmt man die Masse auf 80—100° C. und trachtet diese Wärme 5 bis 6 Stunden, überhaupt so lange zu erhalten, bis die Masse eine schöne grüne, bronzeartige Farbe annimmt. Die Reaction geht langsam vor sich, und ist erst in einigen Tagen beendet. Die Masse nimmt eine schöne bronzegrüne Farbe an, ist in Wasser unlöslich, kann jedoch leicht löslich gemacht werden. Poirrier-Bardy haben constatirt, dass das Violet nur bei Gegenwart von Jod unlöslich ist. Die Verbindungen des Violet de Paris mit anderen Säuren, wie Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure sind sehr leicht in Wasser löslich. Es genügt daher, dem Violet das Jod zu entziehen, und mit einer beliebigen Säure zu verbinden. Zu diesem Zwecke behandelt man es mit einem Alkali, wodurch Jodkalium oder Jodnatrium entsteht, und die Base, der Farbstoff, frei wird, den man erst mit Wasser gut auswäscht und dann in einer beliebigen Säure löst, mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit Kochsalz ausfällt. Man erhält in dieser Weise ein Produkt von goldgrüner Farbe, welches in den Handel gebracht werden kann.

Ch. Lauth verwendet zur Darstellung des Violet verschiedene Methylanilinsalze in der Hitze. Am besten eignet sich dazu das Chlorhydrat. Eine Mischung aus 10 Theilen

Methylanilin, 3 Theilen Chlorwasserstoffsäure und 200 Theilen Quarzsand bestehend, einige Stunden auf + 100° bis 120° C. erhitzt, bildet eine bronzefarbige Masse, aus welcher das Methylanilinviolet mit Wasser ausgezogen wird. Ch. Lauth verfährt auch in folgender Weise: Auf einem entsprechend mit Steinfliessen gepflasterten Platze werden sehr innig mit Schaufeln zusammengemischt: 100 Theile Quarzsand, 10 Theile Methylanilin, 3 Theile Kupfernitrat, 2 Theile Kochsalz und 1 Theil Salpetersäure. In der Mitte des Sandhaufens wird eine Vertiefung gemacht und in dieselbe das Methylanilin, Kupfernitrat und die übrigen Stoffe geschüttet. Die Oxydation der Base beginnt sofort und steigert sich während des Umschaufelns. Sobald die Masse eine gleichförmige schwärzliche Farbe angenommen hat, wird sie in einer Holzpresse (mit einer kupfernen Bodenplatte) zu voluminösen Stücken geformt, welche in einer Trockenstube, welche constant 40° C. warm ist, so lange belassen werden, bis sie eine gleichförmige, glänzend grüne Bronzefarbe angenommen haben. Die harten Stücke werden in einer Mühle zerkleinert, gesiebt, und das feine Pulver in Butten gebracht, in welchen sich eine kalte Lösung von Natriumtrisulfür befindet. Der Farbstoff wird dadurch frei. Man filtrirt, wäscht den Rückstand 2mal mit kaltem Wasser aus, bringt denselben in Bottiche, welche (auf je 20 Ko. Dimethylanilins) 1000 bis 1200 Liter Wasser fassen können. Das Wasser wird mittelst Dampf zum Kochen gebracht, während welcher Zeit man 5 bis 6 Ko. Salzsäure zusetzt. Der Farbstoff geht in Lösung und diese wird heiss mit 25 Ko. Kochsalz versetzt, worauf sich nach dem Erkalten der Farbstoff ausscheidet, der auf einem Tuch gesammelt und getrocknet wird. Die Mutterlauge, welche noch etwas Farbstoff gelöst enthält, wird mit Kalk behandelt, der entstandene Niederschlag auf einem Tuche gesammelt, gewaschen, in Salzsäure gelöst und daraus mittelst Kochsalz ausgefällt. Der in dieser Weise erhaltene Farbstoff ist rein Violet; will man ein mehr rothstichiges Violet darstellen, muss man das Gewicht des Methylanilins vergrössern.

Ebenfalls gute Resultate erhält man mit Oxydationsmitteln wie Kupferchlorür, Quecksilberacetat u. A. m.

Die chemische Zusammensetzung des Methylanilin-Violet ist nicht genau bekannt.

Violet Mauvanilin und Violanilin.

Wie bekannt, bildet sich durch Einwirkung von Arseniksäure auf ein Gemisch von Anilin und Toluidin, das Rosanilin.

Girard und de Laire erhielten einen violetten Farbstoff, das Mauvanilin-Violet unter folgenden Umständen: Sie nahmen 100 Theile reinen Anilins, welches zwischen + 183° bis 188° siedete (also beiläufig auf 2 Theile Anilin 1 Theil Toluidin enthielt) und erhitzten dasselbe mit 164 Theilen 70% Arseniksäure durch etwa 5 Stunden bei + 170° C. Das erhaltene Produkt wurde mit Wasser behandelt, wodurch Rosanilin, welches sich gleichzeitig bildet, entfernt wurde, und im Rückstande blieben die Arseniate des Mauvanilin, das Violanilin, Chrysotoluidin und andere harzige Stoffe. Der Rückstand wurde mit schwacher Natronlauge ausgekocht, hierauf verdünnte Chlorwasserstoffsäure zugesetzt, welche das Mauvanilin und Chrysotoluidin löst, dagegen das Violanilin ungelöst lässt; das Mauvanilin wurde hierauf durch Alkali ausgefällt.

Das Mauvanilin ist in Wasser unlöslich, löslich dagegen in Alkohol, Aether und Benzin. Die Salze desselben sind mit schön violetter Farbe im Wasser löslich.

Unter Einfluss von Anilin erhält man phenylirte Produkte und jener der Jodalkohole, ethylirte und methylirte, analog jenen, die man unter denselben Umständen vom Rosanilin erhält.

Das Violanilin besitzt ähnliche Eigenschaften wie das Mauvanilin. Es ist jedoch im Aether und Benzin unlöslich. Das blaustichige Violet des Violanilin ist matt und hat keinen Anklang gefunden. Das Violanilin benutzt Coupier zur Darstellung des nach ihm benannten blauen Farbstoffes, indem derselbe in einem, zur Darstellung des Rosanilins verwendbaren Apparate, eine aus Anilin, Nitrobenzol, Salzsäure und Eisenfeile bestehende Mischung auf 180 bis 190° successive erhitzt. Das Produkt der Operation wird in dem fünffachen Gewichte englischer Schwefelsäure gelöst. Zur vollständigen Lösung

sind etwa 4 Stunden nothwendig und nimmt man dieselbe in eisernen Kesseln vor, in welchen die Mischung anfangs auf 50° später langsam steigend bis 90° angewärmt wird; man fällt hierauf den Farbstoff aus 12 Ko. Rohprodukt mit 400 Liter Wasser, sammelt den blauen, unlöslichen Farbstoff auf einem Tuche, und benutzt denselben in diesem Zustande in der Zeugdruckerei zur Erzeugung blauer und grauer Farben. Um ihn löslich zu machen, behandelt man den Niederschlag mit Aetznatron, dampft die Lösung zur Trockne ein, und nimmt dann den blauschwarz aussehenden Farbstoff in Verwendung.

Man kann aber auch Natriumnitrit auf eine Lösung von Anilinchlorhydrat wirken lassen, wodurch sich Diazoamidobenzol bildet, welches mit einem Anilinsalz auf 160° C. erhitzt, Violanilin, Coupier's Blau, entstehen lässt.

Das Mauvanilin ist zusammengesetzt nach der Formel:

$C_{19}H_{17}N_3 . H_2O$

das Violanilin = $C_{18}H_{15}N_3 . H_2O$

Wir besitzen demnach eine homologe Reihe von Verbindungen und zwar:

Das Violanilin = $C_{18}H_{15}N_3$
Mauvanilin = $C_{19}H_{17}N_3$
Rosanilin = $C_{20}H_{19}N_3$
Chrysotoluidin = $C_{21}H_{21}N_3$

Anilinroth.

Anilinroth, Fuchsin, Roseïn, Magenta, Solferino, Rubin, Azaleïn.

Natansohn bemerkte im Jahre 1856 unter den Produkten, welche er durch Einwirkung von Aethylenchlorid auf Anilin erhielt eine rothe Substanz.

Zwei Jahre später wurde dieser scharlachrothe Farbstoff von Hofmann, sowohl seiner Bildung, wie auch seinen Eigenschaften nach in bestimmter Weise charakterisirt, als derselbe Kohlentetrachlorid auf das, damals schon käufliche Anilin durch 30 Stunden in einem geschlossenen Gefäss bei + 180° C. wirken liess. Vor dieser Thatsache hat bereits

Gerhardt die Bildung eines rothen Farbstoffes beobachtet, als er verschiedene Oxydationsmittel auf das Anilin zur Wirkung brachte.

Diese Entdeckungen hatten ursprünglich nur in der wissenschaftlichen Welt Anerkennung gefunden, wurden jedoch sofort von der Technik angeeignet, als Perkin sein Violet in den Verkehr brachte. Man schreibt Verquin das Verdienst zu, der Erste gewesen zu sein, in grösserem Maassstabe Rothanilin bereitet zu haben.

Man hat nun seit dem Entdeckungsjahre das Rosanilin, das ist der Name mit welchem Hofmann die rothe Substanz zuerst bezeichnete, mit Hülfe der verschiedensten Agentien dargestellt, von denen Zinnchlorid, Salpetersäure, Mercuronitrat, Eisenperchlorid und zumal Arsensäure als die vorzüglichsten bemerkenswerth sind. Es sind nicht minder Verfahrungsarten beschrieben worden, nach denen man aus Anilin durch Einwirkung von Zinnsulfat, oder Mercuro- oder Mercurisulfat Rosanilin erzielen könne; wie auch die Wirkung des Ferri-, Uranyl-, Silber- und Bleinitrats, des Zinn- und Quecksilberperbromids auf Anilin studirt worden ist. Endlich erhielt man Rosanilin durch Einwirkung von Antimonoxyd, Wismuthoxyd, Zinnoxyd, Eisenoxyd, Quecksilberoxyd und Kupferoxyd auf das Sulfat- oder Chlorhydrat des Anilins. Die Mehrzahl dieser Prozesse besitzen aber einen sehr geringen Werth, weshalb im Nachfolgenden nur die besseren und jene welche industriell verwendet wurden, angeführt erscheinen.

Die Darstellung des Rosanilins mittelst Zinnchlorid wurde zuerst von Verquin angegeben und von Renard frères in Lyon, welche sich das Verfahren patentiren liessen, im grossartigen Maassstabe ausgeführt.

Eine Mischung von 10 Theilen käuflichem Anilin mit 6 bis 7 Theilen Zinnchlorid, entweder trocken oder in wässeriger Lösung wird 15 bis 20 Minuten lang zum Sieden erhitzt, wobei die Flüssigkeit erst gelb, dann roth und schliesslich schwarz wird. Das Produkt wird nach dem Erkalten mit einer grossen Menge kochenden Wassers behandelt, welches eine prachtvolle rothe Farbe annimmt und ohne Weiteres als Färbebad für

Seide und Wolle verbraucht werden kann. Indessen haben die Färber schon längst aufgehört, diese noch sehr unreine Substanz direkt anzuwenden. Es empfiehlt sich als vortheilhafter, den Farbstoff durch theilweises Sättigen seiner concentrirten Lösung mit Soda und Hinzufügen von Kochsalz abzuscheiden. Das Anilinroth, obwohl immer noch unrein, fällt dann im festen Zustande und braucht nur im Wasser, Alkohol oder Essigsäure gelöst zu werden, um auf Seide oder Wolle die schönsten rothen Farben zu erzeugen.

Statt des Zinnperchlorids kann man mit gleichem Erfolge wasserfreies Eisen-, Kupfer- oder Quecksilberperchlorid anwenden. Besonders schnell und leicht entsteht das Anilinroth durch Erhitzen von Anilin mit letztgenanntem Salze.

R. A. Brooman stellt das von ihm „Fuchsiacin“ benannte Rosanilin dadurch dar, dass er eine Mischung von 4 Theilen Anilin und 3 Theilen wasserhaltigem trockenen Zinnchlorid bis zum Kochen erhitzt und 15 bis 20 Minuten siedet. Im Anfang erscheint die Mischung gelblich, nimmt aber alsbald eine gelbe Farbe an, die in das prächtigste Roth übergeführt wird. Nach dem Erkalten wird die Mischung gallertartig. Der in der Mischung enthaltene Farbstoff ist noch nicht rein, wird aber durch Kochen mit Wasser und heissem Filtriren rein erhalten, indem sich der Farbstoff beim Erkalten aus der Flüssigkeit niederschlägt. Zur vollständigen Abscheidung nimmt Brooman gewisse Salze, namentlich weinsaure, essigsaure, phosphorsaure, auch Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium, welche in festem Zustande der Lösung zugegeben werden. Diese Stoffe lösen sich auf und der Farbstoff wird vollständig ausgeschieden. Der gesammelte und getrocknete Niederschlag wird im Wasser aufgelöst und mit dieser Lösung wird gefärbt.

Dieses Verfahren differirt wenig von der, schon Hofmann bekannten Darstellungsweise, welche von Chr. Lauth, Dollfus, und Monnet und Dury benützt wurde.

Nach Monnet und Dury sind zur Darstellung des Anilinroths nach Hofmann's Angaben folgende Verhältnisse die besten: 1 Theil doppelt Chlorkohlenstoff auf 4 Theile

Anilin. Man bringt 1 Ko. dieser Mischung in einen kupfernen mit Blei ausgefütterten Kessel, der verschlossen wird und ein Sicherheitsventil besitzt, das sich bei einem Druck von 6 Atmosphären öffnet. Man erhitzt in einem Oelbade auf 118° bis 119° C.; bei dieser Temperatur beginnt die Reaktion, und muss der Kessel einige Augenblicke den vollen Druck aushalten. Trägt man Sorge, dass die Temperatur des Oelbades nur langsam zunimmt und sich nicht über + 118° C. steigert, so wird sich das Sicherheitsventil gar nicht oder nur unbedeutend heben, der Druck wird nach einigen Minuten aufhören, und man kann die Gewichte dann wegnehmen, ohne dass die Dämpfe entweichen würden. Zur Vollendung der Reaktion wird die Temperatur des Bades einige Minuten lang auf + 170° bis 180° C. gesteigert. In grösserem Maassstabe kann man zuerst mit Wasserdampf erhitzen und den Process über freiem Feuer oder mit überhitztem Wasserdampf vollenden. Statt des kupfernen nimmt man lieber ein eisernes, ebenfalls mit Blei ausgefüttertes Gefäss. Vor der völligen Abkühlung des Kessels wird der syrupdicke Inhalt herausgeholt, der sich nach dem Erkalten in eine feste Masse verwandelt, die jedoch sogleich weich wird, sobald sie der geringsten Wärme ausgesetzt wird. In kleinen Mengen ist diese Masse schwarz, an den Ecken und Kanten roth durchscheinend. Wird sie mit einer grossen Menge kochenden Wassers behandelt, so erhält man eine prächtig carmoisinrothe Lösung, die sofort zum Färben verwendet werden kann. Die rohe Masse muss man mehrere Male mit kochendem Wasser behandeln, um ihr den Farbstoff gänzlich zu entziehen. Gut ist es, wenn man das Rohprodukt erst mit wenig Wasser behandelt (5—6mal soviel an Gewicht als Rohprodukt vorhanden ist) und diese Lösung zurückstellt; sie ist weniger schön als die folgenden. Wurde der Process richtig ausgeführt, so löst kochendes Wasser fast alles auf, es bleibt nur ein unbedeutender Rückstand zurück, der Kohle zu sein scheint. Ausser dem rothen Farbstoff enthält die wässerige Lösung noch eine weisse Base. Diese ist in dem Benzin des Handels löslich und kann leicht abgeschieden werden. Wenn man die carmoisinrothe wässerige Lösung

stark konzentrirt und in der Kälte mit einer geringen Menge neutralem weinsauren Kaliums versetzt, so wird die Farbe und ein kleiner Theil der Base abgeschieden. Der Niederschlag wird mit nur wenig Wasser ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Die fremden Körper werden mit einer oder zwei Digestionen in Benzin entfernt. Den feuchten Niederschlag kann man auch mit konzentrirtem Ammoniak behandeln welches das Roth allein auflöst. Wird die farblose Flüssigkeit gekocht, so entweicht das Ammoniak und der rothe Farbstoff kommt wieder zum Vorschein.

Ch. Lauth modificirte dieses Verfahren dahin, dass er die Mischung in einem entsprechenden Gefässe, welches mit einem Rückflusskühler in Verbindung steht, durch beiläufig 30 Stunden auf + 180° C. erwärmt. Nach dieser Zeit ist die Reaktion beendet, und dem Rohprodukt lässt sich das Rosanilinchlorhydrat leicht entziehen.

Gerber-Keller stellen den von ihnen Aza-leïn benannten Farbstoff aus 7 Theilen Mercurinitrat und 10 Theilen Anilin dar, welche Mischung durch acht Stunden auf + 100° C. erhalten werden muss. Beim Erkalten erstarrt die Mischung zu einem carminrothen Brei, während der grösste Theil des Quecksilbers regulinisch abgeschieden wurde. Man bemerkt bei der Reaktion keine Gasentwickelung. Die so bereitete rothe Masse kann in siedendem Wasser, Weingeist oder Essigsäure gelöst und sofort in der Färberei und Zeugdruckerei verwendet werden. Th. Schneider beschreibt in Répert. de chim appl. II, p. 294 die Reindarstellung des Azaleïns zu analytischen Zwecken.

Geigy und Häusler erhalten ein im Wasser völlig lösliches Fuchsinpräparat auf folgende Weise: 1 Gewichtstheil Anilin wird mit 0,8 Gewichtstheilen salpetersaurem Quecksilberoxyd in einem Glaskolben 2 Stunden lang unter zeitweiligem Umrühren gekocht, die noch heisse tiefrothgefärbte Flüssigkeit, nachdem man das ausgeschiedene metallische Quecksilber entfernt hat, mit 15 Gewichtstheilen zuvor feingepulvertem Alaun vermischt und gut verrührt. Die erstarrte, im Wasser vollkommen lösliche, braunroth gefärbte Masse

kann ohne weitere Beimischung zum Färben von Seide, Schaf- und Baumwolle benutzt und hierdurch die brillantesten Farbentöne vom hellsten Rosa bis zum tiefsten Purpur erzeugt werden. Th. D. Perkin stellt Anilinroth dar mittelst salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches letztere man als basisches Salz und wasserfrei anwendet. Man nimmt davon 6 bis 8 Theile auf 10 Theile Anilin. Die Mischung wird erhitzt, am besten in einem Oelbade und kochen gelassen, wobei metallisches Quecksilber sich ausscheidet. Man setzt das Kochen fort, bis die ölige Mischung eine bläulich rothe Farbe annimmt; die Flüssigkeit wird dann während sie noch heiss ist abgesondert und erkalten gelassen, wobei sie zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Man kann die ölige Masse oder den Farbstoff in diesem Zustande in den Handel bringen; das Färbebad daraus bereitet man einfach durch Kochen im Wasser. Es ist jedoch vorzuziehen, die ölige Masse mehreremale mit Wasser zu kochen, bis keine Farbe mehr daraus aufgelöst wird, die wässerigen Lösungen zu filtriren und erkalten zu lassen, wobei ein grosser Theil des Farbstoffes durch Zusatz von Kochsalz ebenfalls fast vollständig abgeschieden wird. Der so niedergeschlagene Farbstoff wird gesammelt und in Alkohol oder Holzgeist aufgelöst, in welcher Form er für die Färberei und Druckerei sehr geeignet ist.

H. Vohl empfiehlt zur Fuchsindarstellung folgende Mischung: 16 Theile Chlorzinkanilin, 7,2 bis 8 Theile salpetersaures Quecksilberoxyd; besser noch zur Hälfte Oxyd- und zur anderen Hälfte Oxydulsalz. Beim Erhitzen im Paraffinbade scheidet sich bei 100° C. metallisches Quecksilber aus, bei 110° C. tritt starke Wasserdampfentwickelung ein; die Masse nimmt eine dunkle Färbung an und bei fortwährender Temperaturerhöhung vermehrt sich der Wasserdampf; bei 150° C. entwickeln sich Anilindämpfe und bei 180° C. ist die Reaktion beendet. Die Masse ist dunkelroth, fast schwarz geworden, und teigig, beim Erkalten wird sie steinhart und ist leicht zu pulvern. Die erkaltete Masse wird nun mit den geeigneten Lösungsmitteln behandelt, das Fuchsin von dem Anilinpurpur durch Lösungsmittel und Präcipitation getrennt und zuletzt

krystallisirt. Die anderen Oxydationsmittel, z. B. Arsensäure, Chlorzinn etc. können ebenfalls angewendet werden.

Nach Schlumberger erhitzt man 10 Theile wasserfreies Anilin mit 6 Theilen krystallisirtem neutralen salpetersauren Quecksilberoxydul in einem vorher gut getrockneten Glaskolben zum Sieden. Die Masse wird allmählig braun und geht endlich in ein schönes Roth über. Sobald beim Sieden Aufsteigung erfolgt und sich gelbliche Dämpfe entwickeln, ist die Operation beendet und die Masse vom Feuer zu nehmen. Behufs des ersten Auswaschens schüttet man die erhaltene Masse in ein 2—3mal so grosses Volumen kochendes Wasser und dekantirt dann dasselbe, welches noch unzersetztes Anilin enthält. Das harzige Pigment wird nun weiter mit kochendem Wasser behandelt, wobei nach anhaltendem Sieden eine ziemlich vollkommene Extraction statt hat; man macht noch einen dritten Absud, welcher gleiche praktische Verwendung wie die vorhergehenden Extrakte zulässt, und es verbleibt dann schliesslich blos ein harziger violetbrauner Farbstoff, der aber bisher noch nicht zum Färben benutzt wird.

Die Anwendung des salpetersauren Quecksilberoxyduls gewährt den Vortheil, dass dieses Oxydationsmittel, indem es sich reducirt, auf dem Boden der zur Darstellung des Fuchsins dienenden Gefässe eine entsprechende Menge metallischen Quecksilbers hinterlässt, welches man nach jeder Operation sammelt, um es wieder in salpetersaures Oxydul umzuwandeln, und somit fortfahrend wiederholt benutzt.

Vogel verfährt wie folgt: In eine Reihe 5 bis 6 Ko. fassender Retorten, die in Sandkapellen nebeneinander stehen, werden gefüllt, je 1 Ko. 500 rektificirtes Anilin, 1 Ko. 625 krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul, und nur sehr langsam zum Kochen gebracht. Die Reaktion wird unterbrochen, sowie sich die rothe Farbe einstellt, da bei weiterem Erhitzen eine von übelriechenden Dämpfen begleitete heftige Zersetzung der Masse eintritt. Nach einiger Zeit giesst man die dickflüssige, noch heisse Farbe in eine dazu bereit stehende Blechflasche oder in einen starken Topf, der nun gut verpackt und versendet wird. Als ein sehr gutes Verhältniss wurde

von Vogel auch die Anwendung von 4 Theilen Anilinöl auf 5 Theile Quecksilbersalz befunden.

7 Ko. 500 rektificirtes Anilin und 9 Ko. 475 salpetersaures Quecksilberoxydul lieferten 9 Ko. 475 bläuliches Anilinroth, 6 Ko. 650 metallisches Quecksilber und 0 Ko. 900 überdestillirtes wässeriges Anilinöl. Das so erzeugte Anilinroth, nach dem Auflösen an und für sich schon sehr schön färbend, lässt sich durch eine einfache Manipulation noch bedeutend verbessern. Wenn man nämlich das Fuchsin nur ein einziges Mal mit einer geringen Menge Wasser auflöst, so lösen sich die der Farbe schädlichen Anilinsalze und das etwa vorhandene überschüssige salpetersaure Quecksilberoxydul. Man lässt nun absetzen und dekantirt einfach vom Rückstand, der nunmehr eine prachtvolle, sehr beliebte Farbe abgiebt.

Durch eine eigenthümliche Behandlung erzeugte F. Krimmelbein aus dem obigen Rohprodukte das sogenannte „präparirte Anilinroth“, welches wegen seiner Reinheit und Schönheit namentlich von Seidenfärbern lange Zeit gesucht war. 10 Ko. Anilinroth, 5 Ko. Kreide, 1 Ko. 225 Quecksilberchlorid und 0 Ko. 750 Wasser wurden zur Herstellung des präparirten Anilinroths in einem Kessel allmählig bis auf + 40° C. erwärmt und dann sofort in die zur Verpackung bestimmten Gefässe gebracht. Dieses Anilinroth zeichnete sich besonders durch einen schönen bläulichen Stich vor anderem Roth aus. Von englischem Anilin, das in früheren Zeiten von Seiten der Farbenfabrikanten, wesentlich von dem französischen Produkt unterschieden wurde, verwendete man behufs Darstellung des Anilinrothes auf 5 Theile Anilin 4 Theile Quecksilbersalz und erhielt so eine Nüance, welche mehr ins Gelbliche spielte, während französisches Anilin das sogenannte blaustichige Roth lieferte.

Das Schlumberger'sche Verfahren zur Erzeugung eines rothen Anilinfarbstoffes war anerkannt viel vortheilhafter, als die von Renard frères & Franc betriebene Fabrikationsweise, denn erstens war die Darstellung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul angenehmer und sicherer als das Manipuliren mit Zinnchlorid, wobei sich selbst bei der grössten

Vorsicht stets zahlreiche, dem Arbeiter höchst schädliche Dämpfe entwickeln, vor Allem aber übertraf das Schlumberger'sche Produkt an Intensität und Lebhaftigkeit der Farbe weit das Lyoner Fabrikat.

Schiff spricht sich jedoch dahin aus, dass die Anwendung des salpetersauren Quecksilberoxyds der des Oxyduls vorzuziehen sei, welche letztere er als irrationell bezeichnet. Das Oxydsalz vermag nämlich in derselben Operation nahezu doppelt soviel Anilin umzuwandeln, als dieselbe Menge Quecksilber, in Form von Oxydulsalz angewandt. Ich meinerseits will diesen Umstand durchaus nicht bestreiten, Thatsache ist jedoch, und dies werden viele bezeugen, dass das mit Oxydul dargestellte Anilinroth an Schönheit das mit Oxyd erzeugte übertrifft. Es ist ein Hauptbestrebniss des Technikers, mit kleinen Mengen Grosses zu bewirken; wenn jedoch das entstehende Produkt einem auf ähnliche Weise, aber mit grösseren Mengen des einen Agens gebildeten Fabrikate nachsteht, so zögert er keinen Augenblick, sein Verfahren aufzugeben und zu dem anderen überzugehen. Der Industrielle war sich wohl bewusst, dass er mit einer geringeren Menge Quecksilberoxyd dieselbe Menge Anilinroth darstellen könnte, wie mit einer viel grösseren von Oxydulsalz. Warum sollte er aber das erstere Verfahren einschlagen, wenn er bei Anwendung des letzteren einen grösseren Absatz seiner Waare erzielte.

Die Anwendung der Salpetersäure zur Erzeugung von Anilinroth wurde in England zuerst patentirt. E. J. Hughes erhitzt in einer Retorte ein Gemisch von 20 Theilen Anilin und 6,5 Theilen Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. bis auf 150—200° C. Ein Theil des Anilins, welcher mit dem Wasser der Salpetersäure überdestillirt, kann bei künftigen Operationen wieder benutzt werden. Nachdem alles Wasser überdestillirt ist, erhält man das Produkt beiläufig eine Stunde lang im Sieden, es bildet dann einen dicken Syrup von dunkelrother Farbe; hierauf wird es in ein geeignetes Gefäss gebracht, eine kleine Menge Wasser zugesetzt, und mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron neutralisirt, alsdann gut mit Wasser gewaschen, bis dasselbe farblos oder schwach roth erscheint. Das Produkt

wird hierauf durch Wärme getrocknet, um das zurückbleibende Wasser zu entfernen. Das so gewaschene und getrocknete Produkt ist verkäufliche Waare; es enthält jedoch ausser dem rothen Farbstoff ein Harz von bräunlich violetter Farbe, welches sich auf folgende Weise absondern lässt: Man erhitzt 20 Theile reines Wasser zum Kochen und setzt während des Siedens 1 Theil des Produktes zu, man fährt fort zu erhitzen, bis sämmtliches Harz durch Abschöpfen an der Oberfläche entfernt worden ist, die Auflösung wird dann durch eine Sandschicht filtrirt und setzt beim Erkalten einen grünen Teig mit metallischem Reflex ab. Das Wasser wird abgezogen und kann immer wieder bei der nächsten Operation benutzt werden. Der zurückbleibende rothe Farbstoff kann entweder in einem teigförmigen Zustande oder als Auflösung in Alkohol, Arsensäure, Holzgeist u. dgl. verwendet werden.

In Frankreich liessen sich Lauth & Depouilly die von ihnen aufgefundene Methode der Rothgewinnung aus salpetersaurem Anilin durch Erhitzen desselben mit einem Ueberschusse von Anilin patentiren, geriethen aber dadurch, ebensowie Gerber-Keller, der Entdecker des Azaleïns, mit dem Hause Renard frères & Franc in einen Aufsehen erregenden Process, der lange vor den französischen Gerichten schwebte. Die letzterwähnten Fabrikanten nahmen das Recht der Fuchsinfabrikation in Frankreich laut ihres Patentes für sich allein in Anspruch, und waren der festen Ueberzeugung, dass sowohl in dem von Depouilly & Lauth fabricirten Farbstoffe, als in dem Azaleïn Gerber-Keller's das nämliche färbende Princip wie in ihrem Fuchsin enthalten sei. Von einem bedeutenden pariser Droguenhause zu einem Gutachten in der streitigen Sache aufgefordert, unternahm Bolley eine vergleichende Untersuchung von Fuchsin, Azaleïn und theilweise auch von Anileïn (Lauth & Depouilly's Fabrikat). Nach Beendigung derselben sprach sich dieser Chemiker dahin aus, dass die genannten Farbstoffe in ihren technischen Eigenschaften total verschieden seien, dass namentlich das Azaleïn viel intensiver und violetter*) färbe, als das Lyoner Fuchsin.

*) Schiff hat bewiesen, dass die violetrothe Farbe der Lösung den

Dale & Caro erhitzen 1 Theil salzsaures Anilin mit 1 Theil trockenem, fein gepulvertem salpetersauren Blei bis zum Siedepunkt des Anilins (182°C.). Dann fügen sie in kleinen Portionen unter beständigem Umrühren 1 Theil wasserfreie Phosphorsäure zu, wobei sie Sorge tragen, dass die Temperatur nicht über + 193° C. steigt. In einer oder anderthalb Stunden ist die Einwirkung vollendet. Durch kochendes Wasser zieht man aus der Masse den Farbstoff aus und schlägt ihn aus der heiss filtrirten Lösung durch Kochsalz nieder. Die Lösung des (vorher bei + 100° C. getrockneten) Niederschlages in Holzgeist oder Alkohol ist zum Färben verwendbar.

Die Anwendung der wasserfreien Phosphorsäure bei der Fabrikation im Grossen ist jedoch nicht leicht thunlich, deshalb empfehlen Dale & Caro folgende Aenderung des Verfahrens: 1 Theil Anilin wird mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, dann mittelst eines Oelbades auf + 193° C. so lange als oben angegeben, erhitzt, indem man unter beständigem Umrühren in kleinen Portionen trockenes, gepulvertes, salpetersaures Blei zusetzt. Die weitere Behandlung der Masse ist die vorbeschriebene.

E. C. Nicholson will Anilinroth darstellen durch ein Gemisch von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure unter Anwendung von Anilin im Ueberschusse, und einer andauernden Wärme von etwa + 180° bis 200° C. Auf 3 Theile käufliches Anilin wird 1 Theil Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. und 1 Theil Chlorwasserstoffsäure von 1,16 spec. Gew. genommen.

Laurent & Castelhaz nehmen 12 Theile Nitro-

Rosanilinnitrat (Azaleïn) eigenthümlich ist, und nicht von einer Verunreinigung durch den zugleich entstehenden schwerlöslichen violetten Farbstoff herrührt. Derselbe versetzte von zwei gleichen Lösungen käuflichen Rosanilinacetats die eine mit wenigen Tropfen reinen Salpeteräthers, der sich bekanntlich in verdünnter wässeriger Lösung allmählig zersetzt. Schon nach 24 Stunden war in dem einen Gefäss die violetrothe Farbe deutlich, nach zwei Tagen war sie unverkennbar. Zu diesem Versuche dürfen jedoch die Lösungen nicht concentrirt angewendet werden.

benzin, dessen Siedepunkt 85°—100°—140° C. beträgt, setzen 24 Theile feine Eisenfeile, 6 Theile käufliche Salzsäure zu und lassen 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es entsteht eine feste Masse von harzartigem Ansehen, welche man zerreibt, mit Wasser auszieht und mit Kochsalz fällt. Der Farbstoff wird nochmals gelöst und gefällt, worauf er zum Verkaufe brauchbar ist. Das Produkt wurde von Laurent & Castelhaz mit dem Namen „Erythrobenzin“ belegt. Das Verfahren hat sich jedoch in der Technik nicht bewährt.

Nach Coupier bildet sich Anilinroth durch Einwirkung von Salzsäure und Eisen auf ein Gemenge von Anilin und Nitrotoluol, oder von käuflichem Anilin und käuflichem Nitrobenzol bei geeigneter Temperatur. Man verfährt dabei in folgender Weise: In eine eiserne emaillirte Destillirblase von 90 Liter Fassungsraum, werden eingetragen 38 Ko. toluidinhaltiges Anilin, 17—20 Ko. Nitrobenzol, 18—22 Ko. Salzsäure und 2 Ko. Eisendrehspäne. Der Helm der Destillirblase, durch dessen Mitte eine Rührvorrichtung hindurchgeht, wird mittelst eines aus Natronwasserglas und Kreide bereiteten Kittes und Schrauben fest aufgesetzt, und vermittelt die Abführung der während der Reaktion sich bildenden Dämpfe von Nitrobenzin, Anilin und Wasser. Das Helmrohr steht mit einer beiderseits offenen Zinkröhre, welche eine Neigung von etwa 45° besitzt, in Verbindung, die Dämpfe condensiren sich in derselben und werden an dem unteren Ende desselben in Gefässen aufgefangen. Zum Probenehmen befindet sich an einer passenden Stelle eine entsprechende Vorrichtung. Der mit obiger Mischung beschickte Apparat wird auf beiläufig 180° C. erwärmt und mehrere Stunden bei dieser Temperatur erhalten. Die Mischung bleibt eine Zeit flüssig, fängt sich später an zu verdicken und muss jetzt der Rührer in Bewegung gesetzt werden. Die Wärme steigt auf 184 bis 195° C. Der Gang des Processes wird regulirt nach den Angaben eines in die Retorte eintauchenden Thermometers, nach dem Ansehen der Masse, von der zeitweilig Proben gezogen werden, und nach Art der entweichenden Produkte. Nach Beendigung der Reaktion ist die Masse teigig, in warmem Zustande halbflüssig; sie wird aus der Retorte mittelst Kellen

in eiserne flache Schaalen ausgeschöpft; beim Erkalten wird sie spröde, zerreiblich, glänzend und nimmt die grünlich schillernde Farbe des Rohfuchsins an. Die Rohschmelze enthält jetzt beiläufig 25% Anilin, von welchem sie befreit werden muss. Man zerkleinert deshalb das feste Produkt, zieht mit Wasser aus und neutralisirt genau mit Kalk; es wird nun destillirt. Das Anilin geht mit Wasserdämpfen über. Der im Destillirapparat gebliebene Rückstand wird nochmals gelöst, filtrirt und zur Krystallisation gebracht. Man kann aber auch die rohe Schmelze im Wasser lösen, mit Kochsalz ausfällen, und aus der Mutterlauge das Anilin, mit Zusatz von Kalk, abdestilliren.

Man erhält nach Coupier's Methode ebensoviel, wenn nicht mehr rothen Farbstoff, wie bei Anwendung von Arsensäure, wobei das Alkali in Rechnung zu ziehen ist, welches der angewandten Nitroverbindung entspricht. Die beim Färben erhaltenen Töne sind abhängig von der Art der Stoffe, die zur Darstellung des rothen Farbstoffes gedient haben. Ist der Farbstoff mit Anilin und Nitrotoluol erzeugt, so steht die Nüance der mit Fuchsin erhaltenen nahe; ist zur Erzeugung des Farbstoffes Toluidin und Nitrotoluol verwendet worden, so ist sie mehr violet; Farbstoffe, welche Coupier Toluidinroth nennt und deren Base Rosatoluidin ist. Ebenfalls rothe Farbstoffe erhält man aus Nitrotoluol und Xylidin, das Xylidinroth. Unzweifelhaft erhält man nach Coupier's Methode einen ebenso schönen rothen Farbstoff, wie mit Arsen, und wenn auch Coupier eine theilweise bereits bekannte Reaktion benutzt, so hat er doch ohne Widerrede das Verdienst, dieselbe verbessert und praktisch gemacht zu haben.

Greiff bemerkt zu vorstehender Methode Coupier's, dass er bereits 1865 durch Einwirkung von Nitrobenzol auf Anilin, Salzsäure, Zink, Zinn, Eisen, vielfach Rothschmelzen sowohl in kleineren als grösseren Mengen dargestellt; unter Nitrobenzol und Anilin sind hierbei keine chemisch reinen, sondern nur Handelsprodukte verstanden. Es wurden aber keine Resultate erhalten, welche im Stande gewesen wären, das Verfahren mit Arsensäure zu verdrängen, da die Reaktion

niemals ganz glatt verlief und die Reinigung des erhaltenen Farbstoffes sehr schwierig war. Coupier's günstige Resultate sind wohl hauptsächlich dem Umstande zuzuschreiben, dass er mit nahezu chemisch reinen Substanzen arbeitete, und wie weit verschieden die Reaktionen und Endprodukte derselben von denjenigen der Handelswaare sind, ist jedem Fabrikanten bekannt. Ein neues Verfahren der Rothfabrikation, welches jetzt in der Praxis Eingang zu finden beansprucht, muss es ermöglichen, aus einem im Handel vorkommenden guten Rothanilin ein schönes Fuchsin darzustellen. Verlangt das Verfahren die Darstellung reiner Kohlenwasserstoffe, reiner Nitro- und Amidoprodukte, so wird dadurch wenigstens in Deutschland der Stand der Anilin- und Anilinfarbenfabrikation ganz andere Verhältnisse annehmen. Ob überhaupt die Darstellung von chemisch reinem Anilin und Toluidin für den Farbenfabrikanten diejenigen Vortheile bieten würde, welche er erwartet, und ob diese Darstellung bei dem jetzigen ausgedehnten Stande der Fabrikation in nächster Zeit möglich wäre, hält Greiff noch für sehr zweifelhaft. Die Hauptschwierigkeit in der Rothdarstellung mittelst Nitroprodukten der Kohlenwasserstoffe liegt in dem Umstande, dass bei noch so vorsichtig geleiteter Reaktion eine theilweise Zersetzung derselben unter Bildung von harziger und gummiartiger Substanz oder gar ein Freiwerden von sauren Dämpfen bei längerer Erwärmung eintritt. Selbst bei vollständig gereinigtem und säurefreiem Nitrobenzol treten diese Zersetzungen ein und bei Quantitäten, wie sie die Grösse der heutigen Fabrikation verlangt, können sie unter Umständen gefährlich werden. Eine Schmelze mit den von Coupier angegebenen Mengen wurde, wie Greiff gefunden, nach dem Erkalten sehr spröde, hinterliess einen bedeutenden unlöslichen Rückstand und gab neben Roth viel schmutziges Violet. Die Auszüge enthielten Nitrobenzol und waren sehr schwer zu reinigen, selbst nach mehrfacher Fällung mit Alkali konnten kaum gut aussehende Krystalle erhalten werden. Eine Schmelze mit Zink statt Eisen gab etwas bessere Resultate. Eine Erklärung der Reaktion ist nicht leicht. Das Eisen, Zink etc. scheint nur prädisponirend zu wirken und es steht

keineswegs fest, ob und wie der aus dem Nitrobenzol verbleibende Rest nach Abgabe von Sauerstoff in das Rosanilinmolekül eintritt.

G. Städeler studirte die Wirkung des Azobenzols, Hydrazobenzols, Benzidins und Nitrobenzols auf Anilin und Toluidin oder Gemengen von beiden letzteren. Städeler hat diese Körper theils für sich, theils gemengt mit Anilin und Toluidin und deren Salzen in Glasröhren eingeschlossen und dieselben bei allmählig steigender Hitze einer etwa zweiständigen Temperatur von 180 bis 230° C. ausgesetzt. Das Resultat dieser Versuche war ein sehr zufriedenstellendes; die erhaltenen Farbstoffe zeichneten sich durch lebhaft violette und blaue Farben aus, und sie schienen um so mehr Beachtung zu finden, da ihre Darstellung sehr einfach und das dazu nothwendige Material zum Theile billiger ist, zum Theile kaum höher zu stehen kommt, wie das Anilin selbst. Das zu den Versuchen dienende Anilin und Nitrobenzol wurde aus reiner geruchfreier Harnbenzoësäure dargestellt. Das daraus dargestellte Benzol hatte einen Siedepunkt von 78° C. und wurde in der Art in Nitrobenzol umgewandelt, dass man unter mässiger Abkühlung gleiche Volumen Benzol und Salpetersäurehydrat allmälig mengte und dann so lange schüttelte, als noch freiwillige Erwärmung stattfand. Das zuerst mit Wasser, dann mit etwas kohlensaurem Natron gewaschene Produkt wurde über Chlorcalcium getrocknet und mit grosser Vorsicht rectificirt. Das reine Nitrobenzol siedete bei 205° C.

Um dieses in Anilin umzuwandeln, wurde 1 Theil desselben in $1^1/_2$ Theilen Essigsäurehydrat gelöst, $1^1/_2$ Theile frisch bereitete Eisenfeile eingetragen und geschüttelt, während durch mässige Abkühlung zu starke Erhitzung vermieden wurde. Die gelatinöse Masse wurde mit Wasser verdünnt, mit Natron übersättigt und destillirt; das Destillat zur Entfernung des nur noch spurenweise vorhandenen Anilins mit Schwefelsäure übersättigt, das Nitrobenzol abdestillirt und dann das Anilin mit Natron in Freiheit gesetzt und ebenfalls überdestillirt. Das so gewonnene Anilin löst sich bei 22° C. in 31,15 Theilen Wasser und siedet bei 188° C. Es wird durch Chlorkalklösung

violet gefärbt, und verwandelt sich beim Erhitzen mit 2 Aequ. Arsensäure zwischen 150 bis 160° fast vollständig in Pigmente. — Das zu Versuchen dienende Toluidin war aus Acetotoluidin dargestellt worden. Es war rein weiss, färbte sich nicht an der Luft, schmolz bei 45° und siedete zwischen 205 und 206° ohne Zersetzung. Das überdestillirte Toluidin hatte denselben Schmelzpunkt wie vor der Destillation. — Was das Azobenzol anbetrifft, so wurde dasselbe aus dem Antheile des käuflichen Nitrobenzols dargestellt, welcher bei 105° siedet. Eine Mischung von 1 Theil Nitrobenzol, 1 Theil Kalihydrat und 2 Volumen Weingeist wurde etwa eine Stunde lang in der Weise gekocht, dass der verdampfende Weingeist zurückfloss, darauf wurde der Weingeist abdestillirt und bei gewechselter Vorlage die Hitze so lange verstärkt, als noch Anilin und Azobenzol überdestillirten. Im Rückstande findet sich viel oxalsaures Kali. Das Destillat wurde durch Ausziehen mit verdünnter Salzsäure von Anilin befreit und der Rückstand aus einer Mischung von Weingeist und Aether umkrystallisirt. Das Azobenzol schoss in grossen sehr regelmässig ausgebildeten Krystallen an, die die Farbe des frisch krystallisirten Kaliumbichromats besassen und etwa die Hälfte vom Gewicht des angewandten Nitrobenzols betrugen.

Wird nun Azobenzol, welches sich selbst, im geschlossenen Glasrohre auf 230° erhitzt, nicht verändert, mit salzsaurem Anilin in dem Aequivalentverhältnisse von 2 : 1 im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, so wird die Mischung bei etwa 170° C. violet, und bei weiterem langsamen Erhitzen auf 230° dunkelblau. Durch wiederholtes Auskochen in Wasser ging ein an Salzsäure gebundener violetter Körper in Lösung. Die Hauptmenge blieb unangegriffen, löste sich aber mit Hinterlassung von etwas huminartiger Substanz in Weingeist mit reinblauer Farbe und lieferte beim Verdunsten eine glänzend kupferrothe Masse, ganz ähnlich dem im Handel vorkommenden Anilinblau. Um das Violet zu reinigen, wurde die wässerige Lösung durch Abdampfen mässig concentrirt, darauf kalt mit Natron gefällt, der bräunlich violette Niederschlag vollständig ausgewaschen und mit Weingeist übergossen, worin es sich

bis auf einen kleinen dunklen Rückstand löste. Die violette Lösung wurde mit Salzsäure vermischt, wodurch sie einen mehr bläulich violetten Ton annahm, der bei grösserer Concentration während des Abdampfens in ein reines Blau überging. Nach Austreibung der freien Salzsäure war der trockene Rückstand glänzend kupferroth und bei Behandlung mit wenig kaltem Wasser ging ein prächtiges Violet in Lösung, während etwas Blau zurückblieb. Erhitzt man eine Mischung von gleichen Aequivalenten Azobenzol und Anilinchlorhydrat, auf die angegebene Temperatur, so erhält man dieselben Farbstoffe, daneben aber unzersetztes Azobenzol, das man der erhaltenen Masse neben einer braunen Materie mit etwas verdünntem kaltem Weingeist entziehen kann. —

Werden 2 Aequivalente salzsaures Toluidin mit 1 Aequivalent Azobenzol allmählig auf 230° C. erhitzt und kocht man die in dieser dünnen Schicht dunkelblau, sonst schwarz erscheinende Masse anhaltend mit Wasser, so zieht man neben unzersetztem Toluidin einen schön rubinrothen Farbstoff aus, dessen Farbe auf Zusatz von etwas Salzsäure noch lebhafter wird. Dieser Farbstoff ist im Wasser leichter löslich als das salzsaure Toluidin; er wird durch Natron aus seiner Lösung gefärbt, und durch salzsäurehaltiges Wasser mit rubinrother Farbe wieder gelöst. Kocht man die Masse wiederholt mit Wasser aus, so geht bei den späteren Kochungen eine kleine Menge eines violetten Farbstoffes in Lösung, der grosse Aehnlichkeit mit dem aus Anilin und Azobenzol erhaltenen hat. Lässt man aber die Lösung offen an der Luft stehen, so scheidet sich allmählig ein bläulich violetter Körper ab und die davon abfiltrirte Flüssigkeit erscheint rein fuchsinroth, enthält aber nur äusserst wenig Farbstoff. — Die abgeschiedene Substanz löst sich mit Zurücklassung einiger blauen Flocken mit violetter Farbe in salzsäurehaltigem Wasser. Der durch Auskochen mit Wasser nicht gelöste Rückstand wird von Weingeist mit blauer Farbe gelöst, wobei übrigens ziemlich viel Huminsubstanz zurückbleibt. Die blaue Farbe der Lösung ist nicht sehr rein und bekommt auf Zusatz einer gewissen Menge Wasser einen Stich in's Violette, der durch Salzsäure wieder verschwindet.

Durch Verdunsten der weingeistigen Lösung erhält man einen dunkelbronzefarbenen Rückstand, der nicht den Kupferglanz hat, wie der aus Anilin und Azobenzol dargestellte blaue Farbstoff. —

Anilin und Nitrobenzol kann man über 200° C. im zugeschmolzenen Glasrohre erhitzen, ohne dass man eine Einwirkung wahrnimmt, während salzsaures Anilin sehr energisch auf das Nitrobenzol einwirkt. Erhitzt man eine Mischung von 2 Aequivalenten salzsaurem Anilin und 1 Aequivalent Nitrobenzol, so tritt schon bei 150° C. violette Färbung ein und bei zunehmender Temperatur wird die Farbe immer tiefer, zuletzt blau. Hat man nur auf 180° C., wenn auch mehrere Stunden, erhitzt, so enthält die blaue Masse noch viel unzersetztes Nitrobenzol, während wenn die Mischung einige Stunden auf 230° C. erhitzt wurde, die fast schwarze zusammenhängende Masse kein Nitrobenzol, dagegen freies Anilin enthält. Kocht man mit Wasser, so erhält man eine tiefblaue Lösung mit einer geringen Beimengung von Violet, die durch Alkalien fast rosenroth wird. Trotz der Intensität der blauen Farbe enthält diese Lösung doch nur äusserst geringe Mengen von Farbstoff. Bei wiederholtem Auskochen mit Wasser wurden die Lösungen rein blau, enthielten aber noch weniger Farbstoff als vorher, wurden ebenfalls durch Alkalien geröthet und durch Salzsäure wieder blau. Um diesen Farbstoff vollständig auszuziehen, wurde eine Kochung mit mässig verdünnter Salzsäure vorgenommen und so ein Filtrat erhalten, das bei durchfallendem Lichte rein blau, bei auffallendem aber undurchsichtig und fast blutroth erschien. Auch diese Lösung enthielt nur wenig Farbstoff, der sich beim Uebersättigen mit Natron in violetten Flocken absetzte. Die Flocken lösten sich bis auf einen geringen Rückstand, der von verdünnter Salzsäure mit der blauen Farbe der ursprünglichen Lösung aufgenommen wurde, in Weingeist. Die weingeistige Lösung war, wenn sie nur eine geringe Spur des Farbstoffes enthielt, rosenroth bis schwach violet und bei auffallendem Lichte undurchsichtig und rein roth wie Quecksilberjodid. Enthält sie mehr als eine Spur des Farbstoffes so erscheint sie beim durchfallenden Lichte blau, beim auffallenden bläulichroth.

Auf Zusatz von Salzsäure werden diese Lösungen rein und intensiv blau ohne Dichroismus. Die grösste Menge des gebildeten Farbstoffes war bei der Kochung mit Salzsäure zurückgeblieben, und stellte eine dunkle pulverförmige Masse dar, die sich zum grössten Theil in Weingeist löste, während etwas Gummi zurückblieb. Die weingeistige Lösung war rein blau, wurde durch Alkalien nicht geröthet und hinterliess beim Verdampfen eine kupferglänzende Masse, die mit dem aus Anilin und Azobenzol erzeugten Blau identisch zu sein schien. Die Bildung der Farbstoffe hängt wesentlich ab von dem Verhältniss in welchem man das salzsaure Anilin mit Nitrobenzol vor der Erhitzung mischt. Werden diese Körper zu gleichen Aequivalenten angewandt, so ist die Einwirkung bei 150° noch sehr unvollständig, man erkennt dann eine schwere violetblaue und darüber eine bräunlichrothe Schicht, die sich nicht mischen. Bei 180° werden diese Flüssigkeiten dunkler, und erhitzt man einige Stunden auf 230°, so erhält man theerähnliche, fast schwarze Masse, die nur in sehr dünner Schicht blau erscheint. Bei der Destillation dieser theerähnlichen Masse mit Wasser geht viel unzersetztes Nitrobenzol über und man erhält eine violette Lösung, während ein verhältnissmässig geringer Rückstand bleibt, der sich im Weingeist mit Zurücklassung einiger schwarzen Flocken mit schön blauer Farbe löst und beim Verdunsten einen bronzefarbenen Rückstand hinterlässt. Die grösste Menge des Farbstoffes findet sich in der wässerigen Lösung und wird durch Natron in Form eines braunen Niederschlages gefällt, während die Flüssigkeit rosenroth bleibt. Der Niederschlag löst sich mit dunkelkirschrother Farbe in Weingeist und hinterlässt beim Verdunsten einen grünlich bronzefarbenen Rückstand, der in Weingeist mit der früheren Farbe löslich ist und auf Zusatz von Salzsäure einen Stich in's Bläuliche bekommt. Wird diese prachtvoll violette Lösung verdampft und alle freie Salzsäure ausgetrieben, so bleibt eine violette bronzefarbene Masse zurück, die sich im Wasser vollständig mit violetter Farbe auflöst und durch einige Tropfen Salzsäure bedeutend an Schönheit zunimmt. Setzt man der Mischung von salzsaurem Anilin und Nitrobenzol soviel Weingeist zu,

dass Lösung erfolgt, so findet gegen 200° C. noch keine Einwirkung.

Erhitzt man salzsaures Toluidin und Nitrobenzol in dem Aequivalentverhältniss 2 : 1, so entsteht bei 180° C. eine halb geschmolzene bräunliche Masse, die bei 230° C. schmutzig grünlichbraun und theerähnlich wird. Bei der Destillation mit Wasser geht eine nicht ganz unbedeutende Menge von Anilin über, das aus dem Nitrobenzol entstanden sein muss. Die wässerige Lösung hatte eine hellgrünlich braune Farbe, der bedeutende unlösliche Rückstand ist schwarz, harzähnlich und brüchig und gibt mit Weingeist eine braune Lösung, wobei ein dunkler huminähnlicher Körper zurückbleibt. Farbstoffe werden bei dieser Einwirkung nicht gebildet. Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass sich aus dem Anilin ohne Mitwirkung von Toluidin prachtvolle violette und blaue Farbstoffe darstellen lassen, und wie es scheint liefern Azobenzol und Nitrobenzol, wenn sie sich mit 2 Aequivalenten Anilinsalz zersetzen, als Hauptprodukt denselben blauen Farbstoff. Käufliches Anilin liefert mit käuflichem Nitrobenzol und Azobenzol ebenfalls die Farbstoffe, sie sind aber, wenn das Anilin viel Toluidin enthält, weniger schön und da der Process nicht so einfach verläuft, so sind sie schwieriger rein darzustellen, obwohl sie in der Technik immerhin Anwendung finden können.

Ueber die Einwirkung von Anilin auf Nitrobenzol haben F. v. Dechend und H. Wichelhaus eine sehr interessante Arbeit veröffentlicht. Wie bekannt, ist die vorliegende Frage in den letzten Jahren wiederholt ventilirt worden. Nachdem die Thatsache mitgetheilt war, dass diese Reaktion im grossen Maassstab zu Herstellung von Fuchsin benutzt werde, wurde darauf hingewiesen, dass kleinere Versuche dieser Art seit 1860 von verschiedenen Chemikern angestellt worden seien. Dabei blieb aber meist unerwähnt, dass Städeler im Jahre 1853 solche Versuche unter sehr bestimmt angegebenen Verhältnissen und mit sehr auffallendem Resultate ausgeführt hat. In der That scheinen die Städeler'schen Versuche für die Technik wenig Werth zu haben, weil sie mit reinem Anilin und Nitro-

benzol ausgeführt wurden und zu einem blauen Farbstoff führten, während die Versuche, welche technisch benutzbar werden sollten, stets mit toluidin- resp. nitrotoluolhaltigen Substanzen ausgeführt werden und die Bildung rother Farbstoffe bezwecken. Nichtsdestoweniger erschien es wichtig, eine an und für sich ganz klare Reaktion zuerst unter Einhaltung der einfachsten Bedingungen zu studiren, und v. Dechend und H. Wichelhaus erklären daher in dieser Mittheilung hauptsächlich die Einwirkung reinen Anilins auf reines Nitrobenzol, indem sie den Verlauf der Reaktion bei Anwesenheit von Toluidin und Nitrotoluol nur mit vorläufigen Bemerkungen schliesslich erwähnen.

a) Untersuchung des Städeler'schen Blau's. Städeler's Versuche wurden von Dechend und Wichelhaus mit Hinzufügung von Salzsäure angestellt. Ein besseres Mittel der Wasserentziehung aus dem Gemisch von Anilin und Nitrobenzol haben die Vorerwähnten nicht gefunden. Im Uebrigen wurde Folgendes beobachtet. Das Gemisch von zwei Aequivalenten Anilin und einem Aequivalent Nitrobenzol wurde mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und die Luft vollkommen aus der Einschmelzröhre ausgetrieben um alle fremden Einwirkungen unmöglich zu machen und die Röhre dann sechs Stunden lang der Temperatur von 230° C. ausgesetzt. Als die Röhre nun nach dem Erkalten herausgenommen wurde, zeigte sich ein unerwarteter Anblick. Der Röhreninhalt war in drei scharf getrennte Theile zerfallen. Ueber einem festen blauschwarzen Lack befand sich eine Flüssigkeit, die klar und farblos, mit Wasser und Alkohol, aber nicht mit Aether mischbar, sich als Wasser erwies. Unter dem Farbstoff aber sassen, dicht an einander gedrängt Krystalle, die ein starkes Brechungsvermögen des Lichtes besassen. Sie waren mit Leichtigkeit von der festen Masse zu trennen und entwickelten für sich mit Natronlauge übergossen starken Ammoniakgeruch. Verschiedene Operationen lieferten eine beträchtliche Menge dieser Krystalle, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser, auf ihren Stickstoffgehalt in ihrer Platindoppelverbindung untersucht wurden. Dadurch erwiesen sie sich als Salmiak. Der rückständige spröde Farblack wurde

pulverisirt, mit Kali versetzt und durch überhitzten Wasserdampf von den etwa noch unzersetzt gebliebenen Oelen befreit. Nach dem Trocknen bei 100° C. wurde er unter Zusatz von Essigsäure in siedendem Alkohol gelöst, wozu bisweilen tagelange Digestionen erforderlich sind. Das Filtrat lässt dann auf Zusatz von Kaliumhydroxyd die Base fallen, welche bei 100° C. getrocknet, auf ihre Zusammensetzung untersucht wurde. Den analytischen Zahlen sehr nahe liegende Procente verlangt ein Körper dessen Zusammensetzung ist C_9NH_6. Um ein reines Produkt zu erhalten muss man stricte die vorbemerkte Temperatur und die Dauer der Einwirkung einhalten, widrigenfalls man ein Gemenge mehrerer Farben erhält. Kenntlich wird dies, sobald man das in Alkohol gelöste Produkt mit Ammoniak übergiesst. Liegt ein Gemenge vor, so schlägt die Farbe augenblicklich aus Blau in Braun um, der reine Körper bewahrt hingegen seine ursprüngliche blaue Farbe. Auch löst sich das Gemenge nach einstündigem Digeriren mit concentrirter Schwefelsäure in Alkalien mit brauner, der reine Körper mit blauer Farbe. Ob das angenommene Molekulargewicht C_9H_6N richtig ist oder nicht, konnte durch die Analyse des salzsauren Salzes annähernd weiter aufgeklärt werden. Die Bereitung desselben wurde durch Auflösen der Base in Anilin und Fällen des Salzes mittelst wässeriger Salzsäure versucht. Durch heisses Wasser entfernt man das anhaftende salzsaure Anilin, sowie die freie Salzsäure. Verschiedene Analysen von Produkten solcher Darstellungen ergaben keine übereinstimmende Zahlen. Als aber dann die Base in Nitrobenzol gelöst, trockenes Salzsäuregas zugeleitet und das entstandene Salz mit Aether und Benzol abgewaschen wurde, fanden sich 12,8% Salzsäure in dem Produkte. Die Theorie für $C_{18}H_{12}N_2HCl$ verlangt 12,48%. Dass Nitrobenzol als Lösungsmittel der Farbbase benutzt wurde, fand seinen Grund in ihrer Unlöslichkeit oder vielmehr grossen Schwerlöslichkeit in siedendem Alkohol, während Anilin gleichfalls ausgeschlossen werden musste, weil dessen Trennung vom Farbstoff zu umständlich war. Die Fällung des letzteren aus Nitrobenzol mit der dreifachen Menge Aether geschah hingegen ziemlich leicht und vollständig. Zufolge der Analysen der

Base und des salzsauren Salzes halten Dechend und Wichelhaus die Städeler'sche Substanz für $C_{18}H_{12}N_2$ und nennen sie Triphenylendiamin. Als Gleichung für ihre Bildungsreihe aus Anilin und Nitrobenzol gilt:

$$2C_6H_5NH_2 + C_6H_5NO_2 = C_{18}H_{12}N_2 + NH_3 + 2H_2O$$

d. h. es fordern zwei Moleküle Anilin zur Blaubildung ein Molekül Nitrobenzol; ein Verhältniss, das schon Städeler durch quantitative Versuche ermittelt hatte. Weitere Bestätigungen dieser Auffassung ergeben sich aus folgenden Bildungsweisen des Triphenylendiamins auf anderen Wegen.

b) Bildung des Triphenylendiamins aus Diphenylamin und Nitrobenzol. Dass der Prozess der Blaubildung verwickelter Art ist geht schon aus obiger Gleichung hervor. Es war ungewiss, ob sich zuerst Ammoniak oder Wasser abspaltete, ob ferner beide Wassermoleküle zugleich oder nach einander austraten und ob in erster Phase Anilin auf Anilin oder Anilin auf Nitrobenzol wirkte. Jede dieser Möglichkeiten verlangte verschieden zusammengesetzte Zwischenprodukte, und zwar musste Diphenylamin das Zwischenprodukt sein, wenn, wie das Aussehen der Röhren zu lehren schien, zuerst Ammoniak austrat. Die Gleichung:

$$C_{12}H_{11}N + C_6H_5NO_2 = C_{18}H_{12}N_2 + 2H_2O$$

führte dann zu demselben Endresultate. —

Gleiche Aequivalente Diphenylamin und Nitrobenzol wurden mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und nach dem Zuschmelzen der Röhre 8 Stunden lang bei 230° C. digerirt. Es war nach dieser Zeit dem Aussehen nach zu urtheilen, ein dem früheren gleicher Lack entstanden. Ueber ihm befand sich Wasser, von Salmiak war aber nichts zu entdecken. Da indessen der Prozess möglicherweise noch nicht beendigt war, wurde dieselbe Röhre noch weitere 12 Stunden derselben Temperatur ausgesetzt. Auch da hatte keine Salmiak-Ausscheidung stattgefunden. Der dunkelfarbige spröde Lack wurde nun derselben Reinigung unterworfen, wie früher der aus Anilin und Nitrobenzol gewonnene. Das Diphenylamin, wie Nitrobenzol, wurde durch überhitzten Wasserdampf entfernt, der Rückstand nach dem Entfernen der im Wasser löslichen Substanzen in siedendem

Alkohol unter Zusatz von Essigsäure gelöst und aus dem Filtrat durch Alkali die Base niedergeschlagen. Die Analyse führte zu der Formel: $C_{18}H_{12}N_2$. Da auch in den Eigenschaften vollständige Uebereinstimmung herrschte, halten Dechend und Wichelhaus den aus Diphenylamin und Nitrobenzol gewonnenen Farbstoff für Triphenylendiamin und für identisch mit dem aus Anilin und Nitrobenzol erhaltenen Städeler'schen Körper.

c) Bildung von Triphenylendiamin aus Azodiphenylblau und Bildungsweise des letzteren. — Wenn man annimmt, dass bei der Triphenylendiaminbildung aus Anilin und Nitrobenzol zuerst Wasser und dann Ammoniak austritt, so führt die Gleichung:

$$2C_6H_5NH_2 + C_6H_5NO_2 = 2H_2O + C_{18}H_{15}N_3$$

auf ein Zwischenprodukt welches die Zusammensetzung des Violanilins von Girard und de Laire, sowie des Azodiphenylblaus von A. W. Hofmann hat. Es fragte sich, ob eine dieser Substanzen auf einem anderen Wege bereitet, sich leicht in Triphenylendiamin überführen liess. Zur Beantwortung dieser Frage kam nun zu statten, dass Azodiphenylblau in der Fabrik von Martius und Mendelsohn nach dem Verfahren von Hofmann im Grossen bereitet wird und den Verfassern überlassen wurde. In der Fabrik wird das Azodiphenylblau selbst sogleich in Sulfosäure verwandelt, so dass man es nur als Rohprodukt mit verschiedenen anorganischen und organischen Körpern verunreinigt erhalten kann. Um es von den Beimengungen zu befreien, wurde dasselbe mit verdünnter Salzsäure gewaschen, worin sich Spuren von Eisen und Alkalisalzen lösten. Durch Natronlauge wurde die Salzsäure entfernt und die Base nach dem Trocknen mit kaltem Alkohol ausgezogen, nach welcher Behandlung bisweilen noch ein geringer Rückstand blieb, der sich erst in siedendem Alkohol nach Zusatz von Wasser abschied. Getrocknet lieferte sie Zahlen, die mit der von A. W. Hofmann gegebenen Formel $C_{18}H_{15}N_3$ übereinstimmten. Die Base wurde nun mit trockener Salzsäure gesättigt und das Salz darauf im Oelbade auf 215° C. erhitzt. Augenblicklich begann die Sublimation

von Salmiak und als nach Beendigung der Operation die übliche Reinigung des Farbstoffes vorgenommen wurde, ergab sich bei der Bestimmung der Base die Formel $C_{18}H_{12}N_2$. Da die Eigenschaften übereinstimmten, so folgt hieraus genügend, dass durch trockenes Erhitzen von salzsaurem Azodiphenyldiamin auf 215° C. Triphenylendiamin unter Ammoniakabspaltung gebildet wird. Andererseits liess sich leicht darthun, dass bei gemässigter Einwirkung von Anilin und Nitrobenzol eine Base von der Zusammensetzung $C_{18}H_{15}N_3$ entsteht. Zu diesem Zwecke wurde salzsaures Anilin und Nitrobenzol der Einwirkung der Wärme von 210° C. in zugeschmolzenen Röhren ausgesetzt. Nach Verlauf von 4 Stunden wurde die Operation unterbrochen. Die Salmiakausscheidung hatte eben begonnen und die vorher feste Masse eine dünnflüssige, harzartige Beschaffenheit angenommen. Wasser war in bedeutender Menge über dem Lack zu bemerken. Nach Zusatz von Alkali und Abtreiben der unveränderten Oele löste sich der Rückstand mit braunrother Farbe in kaltem Alkohol. Dieser wurde verjagt und die abgeschiedene Farbsubstanz mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Aus der darauf folgenden Lösung des salzsauren Salzes in kaltem Alkohol schied sich die Base auf Zusatz von Wasser und Alkali als brauner Lack ab. Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Substanz führten zu der Formel: $C_{18}H_{15}N_3$.

Es war von Interesse zu versuchen, beliebig grosse Mengen dieser Verbindung in offenen Gefässen zu erhalten. Alle darauf hingerichteten Versuche missglückten aber, solange in gläsernen Gefässen bei 200° C. gearbeitet wurde, welche Temperatur nicht überschritten werden durfte, um nicht ein durch $C_{18}H_{12}N_2$ verunreinigtes Produkt zu bekommen. Alsbald aber verlief die Reaktion mit ziemlicher Schnelligkeit und grosser Vollkommenheit schon bei 160 bis 170° C., als die gläsernen Gefässe mit eisernen vertauscht wurden, wobei dann die Einwirkung so rasch und plötzlich eintrat, dass ein Theil der Substanzen aus dem Digestor herausgeschleudert wurde. Die Reinigung der Substanz war nicht wesentlich von der früheren verschieden. Nur war es jetzt zur Nothwendigkeit geworden, nach dem Abblasen der unveränderten Oele zum Ausziehen

des Farbstoffes durchaus alkalisch gemachten Alkohol zu nehmen, weil die Schmelze stets eine grössere oder geringere Menge von Eisensalzen enthielt. Dieselbe Wirkung, welche ein Arbeiten in eisernen Gefässen that, wurde auch durch Zusatz von Spuren von Eisenchlorid zu dem im Glas befindlichen Gemische von Nitrobenzol und Anilin erreicht. Die so erhaltenen Basen sind dem Azodiphenylblau in jeder Beziehung gleich. Zergliedert man nun den Process des Wasseraustrittes aus dem Gemisch von Nitrobenzol und Anilin noch weiter, so giebt die Gleichung für den Austritt des ersten Moleküls H_2O weitere Zwischenprodukte an die Hand; man hat z. B.

$$C_6H_5O_2N + C_6H_5NH_2 - H_2O = C_{12}H_{10}N_2O.$$

$C_{12}H_{10}N_2O$ ist die Formel des Azoxybenzols, und es schien gerathen auch damit einen Versuch anzustellen. Gleiche Aequivalente von diesem und von salzsaurem Anilin verwandelten sich beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 230° in einen blauen Farbstoff. Neben ihm befanden sich im Rohre Wasser und eine geringe Menge Salmiak. Letzterer trat bei kürzerer Wirkungsdauer und niedrigerer Temperatur nicht auf. Der auf letztere Weise bereitete Lack, wurde durch Benzol von unzersetztem Azoxybenzol befreit, das Benzol seinerseits durch Aether verdrängt, der getrocknete Rückstand nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure in kaltem Alkohol gelöst und durch Alkali daraus gefällt. So war eine Substanz gewonnen, die die Eigenschaften des Azodiphenylblaus besass und bei der Analyse zu der Formel $C_{18}H_{15}N_3$ führte. Es entsteht also auch aus Azoxybenzol mit salzsaurem Anilin das Azodiphenylblau nach folgender Gleichung:

$$C_{12}H_{10}N_2O + C_6H_5NH_2 = C_{18}H_{15}N_3 + H_2O.$$

Ob nun Azoxybenzol wirklich als Zwischenprodukt bei der Triphenylendiaminbildung aus Anilin und Nitrobenzol auftritt, hat sich nicht entscheiden lassen. Doch erscheint es entschieden wichtiger, den Verlauf des Processes so aufzufassen, dass zuerst Wasser und dann Ammoniak austritt, wodurch dann die Entstehung von Azodiphenylblau angenommen wird.

Dem Azodiphenylblau entspricht das Rosanilin, wenn man nun statt reinen Anilins und Nitrobenzols methylhaltige Produkte

ins Spiel bringt. Die Vorschriften von Coupier wurden insofern brauchbar gefunden als Rosanilin in erheblicher Menge nach demselben erhalten wird. Die Identität der Farbbase wurde durch Analyse und eingehenden Vergleich der Eigenschaften festgestellt. Die Ausbeute betrug bei Anwendung von 324 Gramm Mischung von Nitrobenzol und Anilinöl 50 Gramm krystallisirtes, salzsaures Rosanilin, also 15,4% dieser Base neben mancherlei anderen Farbstoffen. Welchen Einfluss die Aenderung der Vorschriften haben kann bleibt noch zu ermitteln. Hier sei nur bemerkt, dass ein dem Triphenylendiamin entsprechendes, also nur durch 1 Molekül Ammoniak unterschiedenes Produkt aus dem Rosanilin nicht erhalten werden konnte. Beim Erhitzen mit Salzsäure verräth das Auftreten von Methylamin, dass die eintretende Spaltung einen anderen Lauf nimmt.

Delvaux erhitzt das salzsaure Anilin mit dem zehnfachen seines Gewichtes Sand, Flussspath oder gallertartiger Kieselsäure bei + 150° C. durch 5 bis 6 Stunden.

Nach Gratrix gewinnt man den purpurnen Farbstoff, wenn man 3 Theile salpetersaures Kupferoxyd, wie man dasselbe in dem Handel bekommt, mit 4 Theilen Wasser mischt und dann nach und nach unter beständigem Umrühren 1 Theil Anilin hinzusetzt. Man lässt nun diese Mischung 24 Stunden lang stehen, filtrirt sie hierauf und kocht das Filtrat 2 Stunden lang.

Hierauf bringt man die Masse wieder auf das Filter und wäscht sie so lange mit Wasser aus, als das Wasser noch eine reine Purpurfarbe zeigt. Wendet man heisses Wasser oder Zusatz von Weinsteinsäure an, so wird der Auszug des Farbstoffs beschleunigt. Der ausgezogene Farbstoff wird entweder direkt zum Färben und Drucken benutzt oder durch bekannte Mittel niedergeschlagen und dann in Alkohol oder in Essigsäure aufgelöst.

Der rothe Farbstoff wird erhalten, wenn man 5 Theile Anilin mit 4 Theilen salpetersaurem Antimonoxyd mischt und diese Mischung bis auf 82° C. erhitzt. Man giesst die Flüssigkeit ab und erhitzt circa 10 Minuten lang auf 188° C.

Aus dieser Masse zieht man den Farbstoff durch geeignete Lösungsmittel aus. Statt salpetersauren Antimonoxydes kann auch salpetersaures Nickeloxyd in Anwendung gebracht werden. (Für England patentirt.)

Nach Sieberg stellt R. Smith das Anilinroth mittelst Antimonsäure fabrikmässig im Grossen dar*). Die Antimonsäure wird zu dem bezeichneten Zwecke dargestellt, durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf gepulvertes Antimon-Metall (regulus antimonii), die dabei sich entwickelnden Dämpfe der salpetrigen Säure werden zur Fabrikation von Schwefelsäure verwendet; das fertige Präparat stellt ein schön gelbes Pulver dar, und ist noch warm zur Darstellung des Anilinrothes anzuwenden. Das salzsaure Anilin wird dargestellt durch Mischen von 8 Raumtheilen Anilin mit 9 Raumtheilen gewöhnlicher Salzsäure von 1,165 spec. Gew.; die Mischung wird in einer Porcellanschale so weit abgedampft, bis sich dichte weisse Dämpfe entwickeln; das erkaltete Präparat stellt eine spröde, feste Masse dar, welche in Stücke zerschlagen wird. Der Apparat zur Darstellung des Anilinroths besteht aus einem Gefäss von Steinzeug, von etwa 80 Ko. Wasserinhalt, dasselbe steht in einem Gefäss von Gusseisen, in den Zwischenraum zwischen beiden wird Paraffin (als Oelbad) gegeben und dasselbe bis auf $+ 240^{0}$ C. erhitzt, nachdem der Inhalt des Steinzeuggefässes mit der Mischung beschickt worden ist. — Beide Gefässe sind oberhalb mit Roman-Cement verbunden, auf dem Steinzeuggefäss ist ein Deckel mit Bleihelm angebracht, welcher mit einem Bleirohr versehen ist, welches, um die Dämpfe zu condensiren, im Wasser liegt und mit seinem freien Ende in den Schornstein mündet. — In das Steinzeuggefäss werden 25 Ko. in Stücke zerschlagenes salzsaures Anilin gegeben und nach dem Schmelzen desselben, in vier Portionen binnen vier Stunden 32 Ko. Antimonsäure unter Umrühren mit einer dünnen Eisenstange, eingetragen. Die Anfangs sehr heftige Einwirkung be-

*) In Dingl. polytechn. Journal Bd. 171 p. 366 findet sich die ausführliche Mittheilung dieses Verfahrens in allen seinen einzelnen Manipulationen eingehend beschrieben vor, so dass nach diesen Angaben der Farbstoff mit Sicherheit dargestellt werden kann.

ruhigt sich später und hört nach 5 bis 6 Stunden gänzlich auf. Das mit kupfernen Löffeln ausgeschöpfte rothe Farbepräparat stellt eine steifflüssige Masse dar, von Bronceglanz, nach dem Erkalten spröde und leicht zu pulvern. — Während der Einwirkung der Antimonsäure auf das schmelzende salzsaure Anilin haben sich in dem Bleirohr etwa 2 Ko. 500 bis 3 Ko. Anilin und etwas Anilinchlorhydrat condensirt. — Durch eine mit Dampf getriebene Pulverisir-Maschine wird nun die rothe Farbmasse fein gepulvert, das Pulver wird mit 22 Ko. 500 krystallisirtem, grob gepulvertem, kohlensaurem Natron gemischt und langsam 30 Ko. Wasser beigemischt, wobei die Masse Anfangs schäumt; das Ganze wird durch Dampf auf + 80° C. eine Stunde lang erwärmt; man lässt hierauf die Flüssigkeit sich klar absetzen und bringt sie auf baumwollene Filter, auf welchen die rohe Farbe noch einigemal mit Wasser übergossen wird, um alle Natronsalze zu entfernen; sie kommt nun in kupferne, mit Dampf geheizte Pfannen, unter Zusatz von 300 Ko. Wasser, womit sie ausgekocht wird; man lässt absetzen und filtrirt, kocht nochmals mit 200 Ko. Wasser aus und filtrirt nochmals; beide Abkochungen werden in kleine Abdampfpfannen zum Krystallisiren gegeben, die dritte Abkochung erfolgt mit 100 Ko. Wasser und wird besonders behandelt, d. h. der darin enthaltene Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt; die beiden ersten Abkochungen bleiben in den Krystallisirgefässen 24 Stunden lang ruhig stehen; hierauf wird die Mutterlauge abfiltrirt und die Anilinroth-Krystalle werden auf einem Filter gesammelt. Der Rückstand nach der Auskochung des Anilinroths in den kupfernen Pfannen besteht aus regulinischem Antimon, Antimonoxyd und einem violetten Farbstoff, bisher nicht weiter verwendbar; das Ganze wird in einem Reverberir-Ofen geröstet, bis die organische Substanz gänzlich zerstört ist; das so gewonnene Antimonoxyd wird mit trockenem kohlensaurem Natron, Kochsalz und Kohle gemischt und in einem Ofen zu metallischem Spiessglanz reducirt; man gewinnt auf diese Weise $^2/_3$ des angewandten Antimonoxydes als metallisches Antimon wieder zurück. Die Ausbeute an feuchtem Farbstoff beträgt 7 Ko. bis 7 Ko. 500, der Hälfte trockenen

Farbstoffes entsprechend; die Mutterlaugen werden zur Auskochung neuer Chargen benutzt.

Der durch Kochsalz niedergeschlagene Farbstoff ist nicht rein, er besitzt eine Nüancirung im Tone zwischen Anilinroth und Scharlach. Derselbe wird zur Darstellung von Anilinbraun benutzt. Dieser Farbstoff wird wie folgt dargestellt: Zu 1 Theil geschmolzenem salzsaurem Anilin wird $1^1/_2$ Theil des durch Kochsalz gefällten Farbstoffs hinzugesetzt und das Ganze in passenden Gefässen auf dem Sandbade so lange erhitzt, bis die braune Färbung der Masse eingetreten ist, diese wird mit kohlensaurer Natronlösung erhitzt, das Klare abgegossen und der Rückstand öfters mit Wasser ausgewaschen; dasselbe stellt nun eine schwarzbraune theerartige Masse dar, welche in 8 Theilen Wasser gelöst wird; man setzt dann 12 Theile Wasser hinzu, rührt gut um und lässt klar absetzen; die klare braune Lösung dient zur Erzeugung eines schönen Braun.

In Schottland wird nach Angaben Sieberg's vorzugsweise mit der salzsauren Lösung des Anilinroths gefärbt und gedruckt. Zu diesem Zwecke wird die feuchte rothe Farbe mit der Hälfte gewöhnlicher Salzsäure gemischt und die erforderliche Menge heisses Wasser hinzugesetzt, man lässt sie erkalten und filtrirt sie; will man dem Anilin noch eine bläulichrothe Nüance geben, so wird es vorher feucht mit einem halben Theil Essigsäure angerührt, dann Wasser hinzugesetzt, das Ganze gut umgerührt und die Flüssigkeit filtrirt; hierdurch wird dem Anilinroth ein mehr rother Farbstoff entzogen, welcher den Krystallen in geringer Menge anhaftet; bei dem Filtriren der salzsauren Lösung bleibt auf dem Filter ein schwarzbraunes Pulver zurück, dasselbe wird mit Schwefelsäure angerührt, viel Wasser hinzugesetzt, die Mischung filtrirt und der Rückstand ausgesüsst; das so gereinigte Pulver wird in heissem Wasser aufgelöst und filtrirt; aus dem Filtrat setzt sich ein grünes Pulver ab, welches in den Handel gebracht wird. Die Lösung dieses Pulvers in Weingeist gibt auf Wolle und Seide ein schönes Purpurroth. —

J. Holliday versetzt 20 Theile käuflicher Salzsäure mit 20 Theilen Anilin von hohem Siedepunkte und etwa 10 Theilen

Nitrobenzol (5 Theile würden mit Vortheil genommen werden können), und erhitzt das Gemisch drei bis vier Stunden lang allmählig bis auf 227° C. und zwar bis sich eine harte Masse bildet (ähnlich derjenigen, die man bei der Behandlung von Anilin mit Arsensäure zur Erzeugung des Roth erhält), welche man nach der zur Erzeugung der Anilinfarben üblichen Methode in Lösung bringt und reinigt. Man erhält auf diese Weise einen rothen Farbstoff; wendet man ein Anilin von niedrigerem Siedepunkte an, so erhält man verschiedene Abstufungen von Blau.

Ein anderes Verfahren des Patentträgers besteht darin, etwa 20 Gewichtstheile käuflicher Salzsäure mit 20 Theilen Anilin von hohem Siedepunkte und 10 Theilen Nitronaphtalin zu mischen und dieses Gemisch in einem Kessel allmählig auf 227° C. zu erhitzen, bis das Ganze eine ziemlich harte Masse bildet (das Verfahren ist dem zur Darstellung von Roth aus Anilin und Arsensäure gebräuchlichen analog). Durch Modificirung der Qualität des Anilins, welches bei niedrigen Siedepunkten eine bläuliche Nüance giebt, lassen sich Abstufungen von Roth bis Purpur und Graublau erzielen. Gleiche Resultate erhält man bei Anwendung von Binitronaphtalin und Trinitronaphtalin anstatt des Nitronaphtalins. Das Violet erhält man durch Vermischen von 70 Theilen salzsaurem Anilin mit 55 Theilen Nitrobenzol und drei- bis vierstündigem Erhitzen dieses Gemisches bis zu 227° C. Nach Verlauf dieser Zeit versetzt man das kochende Gemisch mit ungefähr seinem 40fachen Volum Wasser und bringt es wiederum zum Kochen, filtrirt dann die Flüssigkeit und schlägt den Farbstoff mit etwas Alkali nieder; den Niederschlag wäscht man mit Wasser gut aus, löst ihn in Methylalkohol und reinigt ihn durch Abdestilliren des letzteren. Der Destillationsrückstand wird mit käuflicher Salzsäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden, behandelt und dann wird das Ganze bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft, worauf der violette Farbstoff Marktwaare ist. Für die Zwecke der Färberei wird er auf dieselbe Weise wie die Anilinfarben in Lösung gebracht.

Der blaue Farbstoff wird durch Vermischen von 20 Theilen Nitrobenzol von niedrigem Siedepunkte mit

200 Theilen salzsaurem Anilin dargestellt. (Es ist am besten, wenn das Anilinsalz mit einem Anilin von einem niedrigen Siedepunkte bereitet wurde.) Das Gemisch wird drei bis vier Stunden lang bis 227° C. erhitzt. Das erhaltene Produkt wird gepulvert und mit kochendem, mit Salzsäure versetztem Wasser ausgewaschen. Der bei dieser Operation zurückbleibende Farbstoff wird mit reinem Wasser ausgesüsst, getrocknet, und zu seiner Reinigung in Methylalkohol gelöst; die erhaltene Lösung wird filtrirt und der Alkohol abdestillirt. Der hierbei verbleibende Rückstand ist das fertige Blau, welches zum Färben mittels des für die Anilinfarben üblichen Verfahrens gelöst wird.

Vohl erhitzt auf + 180° C. 16 Theile salzsaures Zinkanilin mit 8 Theilen Mercuronitrat.

Nach Schnitzer's Verfahren werden beliebige Theile wasserfreies Anilin und Quecksilberchlorid (Sublimat) in einem Tiegel oder in einer Schale erhitzt; man erhält zuerst eine gelbliche, dann braune, endlich eine braunrothe und zuletzt eine tief-dunkelrothe Färbung. Ist dieser Zeitpunkt, der auch durch die Entwickelung starkriechender Dämpfe bemerkt wird, erreicht, so muss eine weitere Erhitzung unterlassen werden. Wird nun die erhaltene dunkle Masse mit Weingeist übergossen, so erhält man sogleich eine prächtige rothe Lösung von grossem Glanze und Feuer.

Es lassen sich je nach den verschiedenen Verhältnissen verschiedene Farben darstellen:

a) Anilinroth ins Violette spielend.

Dieses Präparat wird erhalten aus

1 Theil Anilin und
1 Theil Sublimat.

b) Feuriges Anilinroth.

Es wird dargestellt aus

1 Theil Anilin und
1½ Theil Sublimat,

und noch feuriger erhält man dieses Präparat aus

1 Theil Anilin und
2 Theilen Sublimat.

Bei dieser Darstellungsweise des Anilinroths wird nämlich

das Quecksilberchlorid (Sublimat) zu Quecksilberchlorür (Calomel) reducirt, aus welchem der Farbstoff ausgezogen wird. Das Quecksilberchlorür kann durch Behandeln mit Königswasser wieder in Chlorid übergeführt werden. Die erhaltene alkoholische Auflösung ist so gehaltreich, dass man grosse Mengen Seide und Wolle damit färben kann. Setzt man zu der alkoholischen Auflösung des Anilinroths Wasser, so wird der Farbstoff in rothen Blättchen niedergeschlagen. Werden diese an der Luft getrocknet, so erhält man das Anilinroth in trockenem Zustande, welches beim Gebrauche in Weingeist wieder gelöst werden kann. Auf Seide erzeugt das Anilinroth einen eigenthümlich feurigen Glanz, und es hält sich an der Luft und am Licht. Verdünnte Säuren und Alkalien führen die schöne Farbe ins Gelbliche über, welches indess nach dem Abwaschen mit Wasser wieder verschwindet.

Wilson oxydirt das Anilin bei + 120° C. mit 5 pCt. seines Gewichtes Salpetersäure, Arsensäure oder Jodsäure und setzt dann ein Metallsuperoxyd zu.

Ch. Lauth, welcher Studien über die Einwirkung der Jodsäure auf Anilin machte, beobachtete eine neue Bildungsweise des Anilinroths. Wenn man eine verdünnte Auflösung von Jodsäure zu Anilin setzt, so bemerkt man in der ersten Zeit keine Veränderung, nach Verlauf einiger Stunden ist aber die Flüssigkeit schon in der Kälte schön roth geworden und die Wände des Gefässes sind mit einer dunkelgrünen, harzartigen Substanz überzogen. Dieses Anilinroth verändert durch Säuren seine Nüance nicht und geht durch Alkalien in Gelb über. Wenn man ferner eine Auflösung von jodsaurem Kali in eine Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Anilin giesst so wird die Flüssigkeit nach einigen Minuten violet und bald darauf schwarz. Erhitzt man in diesem Zeitpunkte, so verschwindet die violette Farbe ganz und wird durch eine rein rothe Nüance ersetzt. Erwärmt man ferner (eine Angabe, die ebenfalls von Lauth herrührt) ein Gemisch von Anilin, Nitrobenzol und Zinnchlorür, so erfolgt eine ziemlich heftige Einwirkung, die Masse verdickt sich und wird sehr dunkelbraun. Unterbricht man jetzt die Operation und behandelt das Produkt

mit kochendem Wasser, so erhält man eine prachtvoll purpurrothe Auflösung, welche alle Reaktionen des Fuchsins zeigt. Das Zinnchlorür wirkt jedoch an sich nicht auf das Anilin; ebensowenig verwandelt es das Nitrobenzol in Fuchsin. Es wirkt somit nur auf das Gemisch von Nitrobenzol und Anilin.

Es ist hier der Ort einer Bildungsweise des Roths zu erwähnen, welche Vogel beobachtet hatte. Wenn man Pikrinsäure in Anilin löst, und diese Lösung einige Stunden lang erhitzt, so wird die Masse, die fortwährend stark stösst, ganz dunkelbraun. Zieht man jetzt mit kochendem Wasser aus, so erhält man eine rothe Farbe, welche Wolle und Seide färbt. Die Farbe ist jedoch nicht schön, auch werden nur Spuren davon gebildet, da wegen der ausserordentlich heftigen Einwirkung stets eine tiefer gehende Zersetzung eintritt.

C. H. Williams liess sich folgendes Verfahren zur Anilinroth-(Anilin-red)Darstellung in England patentiren:

Zwei Aequivalente essigsaures Anilin, zu welchem man freies Anilin hinzugesetzt hat, werden gemischt mit einem Aequivalent phosphorsaurem oder essigsaurem Quecksilber; die Mischung wird in eine Destillirblase mit Rührvorrichtung gegeben, mittelst Dampf erhitzt und auf dieser Temperatur erhalten, so lange noch Wasser überdestillirt; soviel Wasser überdestillirt, soviel muss Anilin zugesetzt werden, damit das Gemisch nicht zu dick werde. Nach Austreibung des Wassers wird der Inhalt der Blase mittelst überhitztem Dampf auf + 160° C. gebracht und nach 2 bis 3 Stunden auf + 182° C., welche Temperatur solange constant erhalten wird, bis die Farbe des Gemisches immer noch intensiver wird. Die ganze Zeit der Operation beträgt etwa 48 Stunden; die in der Blase zurückgebliebene dicke syrupsartige Masse muss mit Wasser destillirt werden, um das noch unveränderte Anilin wieder zu gewinnen. Um den Farbstoff zu reinigen, wird derselbe aus seiner wässerigen Lösung durch Kochsalzzusatz gefällt.

Ein anderes, gleichfalls von C. H. Williams mitgetheiltes Verfahren zur Bereitung von Anilinroth ist nachstehendes: In einem Gefäss von Steinzeug oder emaillirtem Eisen mischt

man 1 Aequivalent schwefelsaures oder salzsaures Anilin mit 12 Aequivalenten Wasser, setzt hierauf 3 Aequivalente Anilin und 1 Aequivalent Arsensäure hinzu; das Gemisch wird nun in eine mit Rührvorrichtung versehene Destillirblase gebracht, und derselben, oben schon erwähnten Operation unterworfen.

E. Ferrière's Verfahren zur Darstellung eines Anilinroths besteht in folgenden Operationen: Darstellung von Anilinacetat, Versetzen mit ammoniakalischem Kupferoxyd und Sättigen mit Schwefelsäure, worauf man eine prächtige purpurrothe Lösung erhält. Diese wird concentrirt und setzt beim Erkalten Krystalle von schwefelsaurem Ammoniak ab, welche man durch Filtration trennt.

Blockley und Watson oxydiren das Anilin mittelst Königswasser und zwar Ersterer bei + 100° C., Letzterer bei + 70° C.

Bringt man, nach M. F. Hamel, zu 25 bis 30 Gramm Anilin, tropfenweise, in einen Glaskolben einige Tropfen Chlorschwefel, während man den Inhalt des Kolbens in fortwährender Bewegung erhält, um einer Verkohlung des Anilins, die leicht in Folge der stürmischen Einwirkung des Chlorschwefels entstehen könnte, vorzubeugen, so erhält man nach Verlauf von 5 bis 10 Minuten, ja meist schon unmittelbar nach erfolgter Mischung, ein rothes harziges Produkt. Löst man dasselbe in starker Essigsäure auf, so erhält man nach der Filtration eine prachtvoll roth gefärbte Flüssigkeit, die vorsichtig bis zur Syrupskonsistenz abgedampft, einen brillanten fast schwarz aussehenden Körper hinterlässt, der sowohl in Essigsäure, wie in Aether und Alkohol mit schön fuchsinrother Farbe löslich ist.

Durch Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Anilinsalze erhält man ebenfalls rothe Farbstoffe.

Um den Farbstoff möglichst rein darzustellen, verfährt man wie folgt: Die Lösung des Anilins wird mit einer verhältnissmässigen Lösung von übermangansaurem Kali vermischt, wobei ein Niederschlag entsteht, der einen blauen, purpurnen oder lilafarbenen Stoff enthält, welcher dem durch Einwirkung von zweifach-chromsaurem Kali auf Anilin etc. erzeugten Farb-

stoff ähnlich ist. Wendet man übermangansaures Kali an, so enthält der Niederschlag wenig oder nicht viel von dem bei der Reaktion gleichzeitig entstehenden braunen Körper, wie dies bei der Anwendung von zweifach-chromsaurem Kali der Fall ist. Der Niederschlag wird durch Kochen mit flüchtigem Steinkohlentheeröl gereinigt und dann in Alkohol aufgelöst. Bei Anwendung von übermangansaurem Kali auf das Anilin entsteht neben dem blauen, lila- oder purpurfarbenen Körper, der sich niederschlägt, noch ein anderer Farbstoff, mit dem man Faserstoffe, besonders Seide, carmoisin oder scharlachroth färben kann. Um diese Farben zu modificiren, wendet man bei deren Benutzung Mordants an. Für den Druck konzentrirt man die Flüssigkeit durch Abdampfen und verdickt mit Eiweiss oder einem sonst geeigneten Stoff.

Handelt es sich darum, den durch Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Anilin etc. erzeugten Niederschlag im rohen Zustand in Anwendung zu bringen, wodurch die bisher übliche kostspielige Reinigung des Niederschlages wegfällt, so bringt man den Niederschlag auf ein Filter und wäscht ihn so lange, bis das Wasser farblos abläuft. Der Niederschlag wird dann mit Wasser vermischt, wodurch das Färbebad gebildet wird. War der Niederschlag vor Verwendung zum Farbebad trocken, so reibt man ihn erst mit ein wenig heissem Wasser an oder befeuchtet ihn mit einigen Tropfen Alkohol, Schwefelsäure oder Ammoniak, weil er sich sonst nicht leicht zertheilt. Zur Bereitung des Färbebades nimmt man nur so viel Wasser, als nöthig ist, um den zu färbenden Zeug oder das Garn gehörig eintauchen und in dem Bade herum nehmen zu können. Je nach dem zu färbenden Faserstoff und je nach dem Farbenton, den man darstellen will, muss man mehr oder weniger Farbstoff anwenden. Durchschnittlich muss man 25mal soviel von dem rohen Niederschlag anwenden, als von dem bisher angewendeten gereinigten Farbstoff. Das Färben geschieht in der Weise, dass man das Färbebad bis nahe an den Siedepunkt erhitzt und den Faserstoff darin herum bewegt, bis er hinlänglich von der Farbe durchdrungen ist. Man erkennt dies daran, dass man von Zeit zu Zeit eine Probe des zu färbenden Stoffs

herausnimmt und mit schwacher Seifenlösung behandelt. Hat das Färben hinlänglich gedauert, so nimmt man den Faserstoff aus dem Bade heraus, weil die Farbe sonst roth wird. Wenn man den Faserstoff aus dem Bade herausnimmt, so bringt man ihn in eine schwache Seifenlösung, indem man 35 Gramm Schmierseife in 5 Ko. Wasser löst, welche Lösung man bis auf 70° F. erwärmt. Darin behandelt man den Faserstoff so lange, bis die Substanz, welche die schwärzliche Färbung hervorruft, entfernt ist. Dann bringt man den Stoff wieder in reines Wasser und behandelt ihn so lange, bis die Farbe völlig geschönt ist. Man darf diese Behandlung nur so lange fortsetzen, als gerade nöthig ist, weil sonst das Seifenwasser dem Farbstoff einen Theil der Farbe entzieht.

Will man den Niederschlag statt mit den gewöhnlichen Mitteln mit Terpentinöl oder Kautschuköl reinigen, so filtrirt man denselben, wäscht ihn mit Wasser so lange aus, bis dasselbe farblos abfliesst, trocknet und zerreibt ihn, giesst dann heisses Terpentinöl oder Kautschuköl darüber, digerirt den Niederschlag damit und wiederholt die Digestion unter Anwendung von frischem Terpentinöl oder Kautschuköl, bis das Lösungsmittel keine Unreinigkeiten mehr annimmt.

Nach Price entsteht ein rother Farbstoff auch durch Kochen einer Lösung von Anilinsulfat mit 2 Aequivalenten Bleihyperoxyd. Man filtrirt die rosenrothe Flüssigkeit vom Harze ab und schlägt den Farbstoff mittelst eines Alkalis nieder. Im Wasser und Alkohol löst sich das Roseïn zu einer karminrothen Flüssigkeit und ist leichter löslich in sauren als in neutralen Mitteln. Nach Perkin ist das Roseïn von Fuchsin, Azaleïn und Anileïn zu unterscheiden. Während diese von einem Ueberschuss von starker Schwefelsäure zu einer braungelben Flüssigkeit gelöst werden, giebt das Roseïn unter denselben Bedingungen eine grüne Lösung.

Price erhielt übrigens je nach der Menge des angewandten Oxydationsmittels und der Heftigkeit der Einwirkung rothe, violette oder blaue Farbstoffe.

Das Purpurin bereitet man in der Art, dass man 2 Aequivalente Anilin und 2 Aequivalente Schwefelsäure von

1,850 spec. Gew. in circa 20 Theilen Wasser auflöst und diese Lösung zum Kochen bringt. Hierauf setzt man 1 Aequivalent Bleisuperoxyd im feuchten, fein zertheilten Zustande zu. Ist dies geschehen, so wird das Gemisch 1 bis 2 Stunden lang gekocht, worauf die Lösung eine Purpurfarbe annimmt und noch heiss filtrirt wird. Nach dem Erkalten hat sich ein Theil des Farbstoffs als Niederschlag abgesondert, den man sammelt, mit Wasser etwas auswäscht und dann abtropfen lässt. Im Uebrigen verfährt man wie bei dem Violin angegeben werden wird.

In fester Form erhält man diesen Farbstoff sowol als auch die folgenden, wenn man die gereinigten Lösungen mit Aetznatron im Ueberschuss fällt, den Niederschlag sammelt, auf dem Filter auswäscht und den im Trichter befindlichen Rückstand bei 100° trocknet.

Bereitung des Roseïn.

Man mischt 1 Aequivalent Anilin, 1 Aequivalent Schwefelsäure von 1,850 spec. Gewicht, löst diese Mischung in circa 20 Theilen Wasser, erhitzt zum Kochen und fügt dann 2 Aequivalente Bleisuperoxyd in feuchtem, fein zertheiltem Zustande zu. Man kocht diese Mischung eine kurze Zeit, worauf man eine rosenrothe Auflösung erhält, die man von den harzigen Unreinigkeiten abfiltrirt. In diesem Zustande dient die Auflösung zum Färben.

Bereitung des Violin.

(Dunkelpurpurroth.)

Man mischt 1 Aequivalent Anilin, 2 Aequivalente Schwefelsäure von 1,850 spec. Gewicht, setzt 20 Theile Wasser hinzu, erhitzt auf 100° und fügt dann noch 1 Aequivalent Bleisuperoxyd in feuchtem, fein zertheiltem Zustande zu. Das Gemisch wird einige Zeit gekocht, noch heiss filtrirt, worauf man ein dunkelpurpurrothes Filtrat erhält und einen harzigen Körper nebst unzersetzt gebliebenem Anilin.

Die erhaltene filtrirte Auflösung wird mit Aetznatron im Ueberschuss versetzt und dann der Destillation unterworfen.

Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis alles Anilin übergegangen ist. Der in der Blase befindliche Rückstand wird filtrirt und das auf dem Filter bleibende lässt man abtropfen. Dieser Niederschlag besteht aus unreinem Farbstoff, welcher gereinigt wird, indem man ihn mit Wasser, welches schwach mit Weinsteinsäure angesäuert ist, so lange kocht, bis kein Farbstoff mehr aufgelöst wird. Die Unreinigkeiten bleiben grösstentheils unaufgelöst zurück; man filtrirt die Flüssigkeit, dampft sie ziemlich ein und filtrirt schliesslich von der noch ausgeschiedenen Harzsubstanz ab. So gereinigt dient die erhaltene Flüssigkeit zum Färben. (Vergl. Repert. of Patent-Invent. 1860, S. 159.)

Einen scharlachrothen Farbstoff sucht P. Ulrich dadurch herzustellen, dass er 4 Theile essigsaures Rosanilin und 3 Theile salpetersaures Bleioxyd in warmem Wasser löst, die Lösung abdampft und den Rückstand so lange auf 150 bis 200° C. erwärmt, bis er vollständig violet wird. Nach dem Erkalten kocht man mit Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert ist, neutralisirt durch ein Alkali und filtrirt warm. Aus dem Filtrat scheidet man durch Zusatz von Kochsalz den Scharlachfarbstoff ab. Den gleichen Farbstoff kann man nach P. Ulrich auch dadurch herstellen, dass man eine wässerige Lösung von gleichen Theilen Perkin'schem Violet, irgend einer Säure und Wasserstoffsuperoxyd oder irgend einem anderen oxydirenden Körper eine Stunde lang zum Sieden erhitzt, ansäuert, wenn nöthig filtrirt und endlich den Farbstoff durch Kochsalz ausfällt. Auch durch gleiche Behandlung des Corallin will Ulrich denselben Farbstoff erhalten.

Nach einer Mittheilung von Barreswil im Répertoire de chimie appliq. Sept. 1859 p. 285 hat Horaz Köchlin gefunden, dass durch Behandlung eines Gemisches von Anilin und roher Holzsäure mit einer Säure, z. B. Salzsäure, eine sehr schöne rothe Substanz entsteht, die dem Franc'-schen Fuchsin ähnlich ist. Die Essigsäure ist nicht bei der Bildung des Farbstoffes betheiligt, denn mit Holztheer erhält man denselben Erfolg.

Ch. L. Smith erzeugt Farbstoffe aus Anilin mittelst

Jod. Dabei wird entweder freies Jod oder ein geeignetes Jodmetall, und zwar Quecksilberjodid angewendet. Im ersteren Falle nimmt man am besten 2 Theile Anilin auf 1 Theil Jod; von Quecksilberjodid, wenn dieses in Anwendung kommt, wird natürlich entsprechend mehr genommen. Die Mischung von Anilin mit Jod oder Jodquecksilber wird gekocht, bis ihre Farbe die verschiedenen Töne von Braun und Dunkelroth durchlaufen hat und prächtig hellroth geworden ist. Durch Zusatz von ein wenig Salzsäure kann man diesen Erfolg befördern. Man bringt die Masse nachher mit heissem Wasser zusammen und kocht in mehreren Wässern, bis alles nahezu gelöst ist. Die Lösung wird heiss filtrirt und dann erkalten gelassen, wobei die Hauptportion des Farbstoffes sich abscheidet. Der Rest wird dadurch gewonnen, dass man der Flüssigkeit Kochsalz hinzufügt. Der ausgeschiedene Farbstoff wird gesammelt und getrocknet oder in Holzgeist oder Weingeist wieder aufgelöst. Man kann auch die zuerst erhaltenen wässerigen Lösungen direkt anwenden. Der gewöhnliche aus Anilin bereitete purpurne oder violette Farbstoff kann ebenfalls in einen rothen Farbstoff verwandelt werden, indem man ein wenig Jod oder Quecksilberjodid darauf einwirken lässt.

Wird, nach W. Crossley, Anilin mit Schwefelkohlenstoff vermischt, einige Tage lang stehen gelassen, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff und es entsteht ein rahmfarbiger Körper von fettigem Ansehen. Setzt man zu diesem ein wenig rauchende Salpetersäure, so entsteht eine schön carmoisinrothe Substanz, vermischt mit einem schmutzig braunen Körper. Wenn eine Portion davon durch Kochen in Alkohol aufgelöst und dann vorsichtig rauchende Salpetersäure zugetropft wird, so entsteht eine carmoisinrothe Flüssigkeit, welche Wolle, Seide und Baumwolle ohne Weiteres färbt, leichter noch, wenn sie mit Schwefelsäure angesäuert wurde. Löst man andererseits die fette Substanz in Benzin und behandelt sie in dieser Lösung mit Salpetersäure, so erhält man eine Flüssigkeit, mit der citronengelb gefärbt werden kann. Wenn man die Lösung in Alkohol oder in Benzin vor de

Zusatz der Salpetersäure erkalten lässt, so scheiden sich viele klare Krystalle ab.

G. Delvaux bekam Anilinroth durch Erhitzen gleicher Aequivalente von salzsaurem Anilin und Anilin auf + 150° C. Anstatt des salzsauren Anilins lässt sich auch jedes andere Anilinsalz verwenden. Am geeignetsten ist dazu, nach Schiff, das Anilinnitrat, welches nun je nach Temperatur und Mengenverhältniss Roth oder Blau liefert. Diese Bildungsweise des Anilinroths würde mit dem Verfahren von Depouilly & Lauth und Hughes übereinkommen, und der erhaltene Farbstoff wäre dann mit dem Azaleïn identisch.

Nach Poulain erhält man einen rothen Farbstoff durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Theil Chloranilin und 2 Theilen Chlortoluidin mit etwas Anilin oder Toluidin. Das Chloranilin stellt Poulain dadurch her, dass er in Benzol bei Gegenwart von etwas Jod Chlor einleitet, das so erzeugte Monochlorbenzol rectificirt und durch Salpetersäure in Nitrochlorobenzol überführt, welches bei Gegenwart reiner Säure durch Eisen oder Zinn oxydirt wird und dann ein Chloranilinsalz giebt. Aus letzterem gewinnt man durch eine Säure die freie Base. — Auf ganz gleiche Weise stellt man bei Anwendung von Toluol anstatt Benzol, Chlortoluidin dar. Eine violette Farbe erhält man bei Anwendung eines Gemisches von 1 Theil Chlortoluidin und 2 Theilen Chloranilin.

B. Jegel hat zur Oxydation des Anilins Salpetersäure anzuwenden versucht. Stellt man salpetersaures Anilin unter Anwendung eines Ueberschusses von Salpetersäure dar, so hat dasselbe selbst nach dem wiederholten Umkrystallisiren aus Wasser grosse Neigung zur freiwilligen Zersetzung. Es stösst stechend riechende Dämpfe aus und verwandelt sich zum Theil in eine schwarze, im Wasser unlösliche Masse. Wird das salpetersaure Anilin dagegen aus Anilin umkrystallisirt, so ist es beständig und wird auch in farblosen Krystallen erhalten. Erhitzt man salpetersaures Anilin mit Anilin, so entsteht eine tief veilchenblaue Verbindung neben einer geringen Menge Fuchsin. Die veilchenblaue Verbindung scheint eine eigenthümliche Basis zu sein. In concentrirter Schwefelsäure löst

sie sich ähnlich wie Indigo; die Lösung schillert aber roth. Im Wasser ist die veilchenblaue Verbindung unlöslich; dagegen löst sie sich im Weingeist und auch in concentrirter Salzsäure. Säuren ändern die violette Farbe der Verbindung in Blau um. Alkalien schlagen sie aus der Lösung in Säuren wieder in violetten Flocken nieder. Die saure Lösung färbt Wolle schön graublau. Wendet man anstatt Anilin salzsaures Anilin an, so entsteht vorwiegend Fuchsin und nur eine geringe Menge eines in Wasser unlöslichen blauen Farbstoffes. Bei dem von B. Jegel angewendeten Anilin zeigte sich als das günstigste Verhältniss folgendes: 1 Theil Anilin wurde mit Salpetersäure gesättigt, 10 Theile desselben Anilins wurden mit Salzsäure gesättigt; beide Flüssigkeiten wurden heiss, wie sie von der Mischung mit Säure waren, zusammengegossen und dann erhitzt. Anfänglich färbte sich die Flüssigkeit veilchenblau und stiess Wasserdämpfe aus. Später kochte die Flüssigkeit nicht mehr stossweise und es entwichen dicke, weisse, brennbare Dämpfe. Nachdem die Entwickelung dieser Dämpfe eine Weile gedauert hat, ist die Masse in eine Fuchsinschmelze mit metallischem Glanze umgewandelt. Beim Auskochen dieser Schmelze mit Wasser löst sich das Fuchsin auf, während ein blauer Farbstoff ungelöst bleibt.

Saures schwefelsaures Anilin giebt beim Zusammenreiben mit Braunstein und wenig Wasser eine grüne Masse, die in der Kälte langsam, beim Erwärmen schnell roth wird. Erhitzt man sie mit Wasser zum Sieden, so entsteht eine Lösung von Rosanilin- und Mangansulfat. Im Rückstand bleibt ein von überschüssigem Braunstein abschlämmbares schwarzes Pulver, welches im Wasser nicht, im schwachen Weingeist löslich ist und beim Mischen dieser Lösung mit kochendem Wasser ein Farbebad giebt, welches Wolle und Baumwolle ohne Beizmittel braunschwarz färbt. Aus der Lösung des Rosanilin- und Mangansulfats fällt Chlornatrium Rosanilinchlorid.

Bleisuperoxyd mit Anilinsulfat zusammengerieben, giebt beim Eintragen in siedendes Wasser Bleisulfat und Fuchsinlösung, die beim Eindampfen sofort krystallisirt. Im Rückstand bleibt nur eine geringe Menge des erwähnten spirituslöslichen Farbstoffes

Eisenchlorid, schwefelsaures Eisenoxyd, chromsaures Kali, Kupferchlorid, übermangansaures Kali geben neben Fuchsin einen grauschwarzen Farbstoff, der sich im Alkohol mit tief veilchenblauer Farbe löst. Ferridcyankalium verwandelt Anilinsulfat beim Kochen mit Wasser langsam in spirituslösliches Blau. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt beim Kochen langsam Fuchsin.

Ein schönes Roth kann nach Stenhouse durch Einwirkung von Furfurol auf Anilin erzeugt werden. Persoz verfuhr zur Bildung und Isolirung dieses Farbenkörpers dermaassen, dass er eine Lösung von Anilin in Essigsäure mit einer kalten wässerigen Lösung von Furfurol (künstlichem Ameisenöl) zusammenrührte. Die Flüssigkeit röthet sich augenblicklich und giebt an ihrer Oberfläche eine weisse Trübung, die beim Schütteln wieder verschwindet und in dem Grade schwächer wird, als man sich dem Sättigungspunkte nähert; zuletzt, wenn eine hinreichende Menge zugesetzt worden ist, wird sie gar nicht mehr wahrnehmbar. Man überlässt nun die Flüssigkeit sich selbst, die nach kurzer Zeit sich fast gänzlich entfärbt, an den Wänden des Gefässes eine dunkle pechige Masse absetzt, und einen kantharidengrünen Reflex besitzt. Diese Masse besteht aus dem fast reinen rothen Farbstoff; sie wird mit destillirtem Wasser gewaschen und getrocknet, wonach sie, hart und spröde, mit einer prachtvoll goldgrünen Farbe erhalten wird. Dieser Körper ist unlöslich im Wasser, leicht löslich im Alkohol, Holzgeist und conc. Essigsäure. Gleich dem Fuchsin wird er durch Ammoniak gelöst und entfärbt, und erhält auf Zusatz von Essigsäure seine ursprüngliche Farbe wieder, löst sich in concentrirter Schwefelsäur und kann daraus durch Wasser in rothen Flocken gefällt werden. Die auf Zeugen durch diesen Körper fixirten Nüancen sind ebenso schön wie mit Fuchsin, leider sind sie nicht beständig und verbleichen selbst bei Abschluss des Lichtes nach wenigen Stunden.

Erhitzt man ein Gemenge von 1 Theil Chlorpikrin und 3 Theilen Anilin auf + 145° C., so findet eine heftige Zersetzung statt. Es entweicht viel Stickstoff und Wasser zieht aus dem Rückstand einen rothen Farbstoff

aus, dem von Hofmann aus vierfach Chlorkohlenstoff erhaltenen sehr ähnlich. Gleichzeitig ist in dem wässerigen Auszug salzsaures Carbotriphenyltriamin enthalten.

G. Delvaux berichtet über die Wirkung der Chromsäure auf Anilin. Wenn man 2 Theile Anilin mit 1 Theil Chromsäure (beide Substanzen Handelsprodukte) und 18 bis 20 Theilen Wasser mischt, so bildet sich bald ein dunkelbrauner Niederschlag. Nach zwei Tagen filtrirt man und behandelt den getrockneten oder noch feuchten Niederschlag mit kochendem Wasser; man erhält alsdann eine Auflösung, welche die Wolle und Seide roth, mit einem Stich ins Veilchenblaue färbt. Setzt man der erkalteten Flüssigkeit Ammoniak oder kohlensaures Natron zu, so färbt die Auflösung nach dem Filtriren gelblichroth. Bei dieser Manipulation vermindert sich jedoch der Glanz der Farbe. Der in kochendem Wasser unlösliche Theil scheint Perkin's Violet zu sein. Die angegebenen Mischungsgewichte sind die besten, doch findet die Reaktion in allen Verhältnissen statt. Durch Erwärmen wird sie beschleunigt, doch ist das Roth dann schwer zu reinigen.

Die Eigenschaft dieses Farbstoffes, in Ammoniak und kohlensaurem Natron ohne Entfärbung löslich zu sein, lässt vermuthen, dass er von den Rosanilinsalzen verschieden ist. Bestätigung findet diese Ansicht in Folgendem: Er ist im käuflichen Benzin löslich, auch concentrirte Salzsäure nimmt ihn auf, indem sie sich grün färbt. Durch Zusatz von Wasser erscheint die rothe Farbe wieder. In verdünnter Salzsäure ist das neue Roth löslich und die Lösung behält ihre rothe Farbe.

Im Grossen wird gewöhnlich, der Leichtigkeit und Sicherheit der Ausführung wegen, das Anilinroth mittelst Arsensäure dargestellt. Es wäre wohl unter allen Umständen wünschenswerth, ein Verfahren zu finden, welches die Transformation des Anilins in den rothen Farbstoff ohne Benützung eines so giftigen und gesundheitsschädlichen Stoffes hervorbringen würde. Leider entsprechen alle bis jetzt vorgeschlagenen Mittel nicht, und so ist man immer noch genöthigt, die Arsensäure zur Darstellung des rothen Farbstoffes zu nehmen. Das Verfahren selbst ist folgendes:

Ein gusseiserner Destillationsapparat, bestehend aus Kessel und abnehmbarem Helm, der seinerseits wieder mit einem Kühlapparate in Verbindung steht, dient für die Fabrikation. Im Helm befinden sich zwei Oeffnungen; die eine am Scheitel des Helms dient dazu, einen Rührer zur geeigneten Zeit einführen zu können, während eine seitliche, dicht über dem unteren Rande des Helmes, angebrachte Oeffnung zur Aufnahme eines Thermometers bestimmt ist, dessen Kugel in der geschmolzenen Masse steckt*). Während der Operation selbst ist die obere Oeffnung mit einem Kork verschlossen. Der Kessel ist übrigens in einen zweiten weiteren Kessel eingehängt, der die Rolle eines Oelbades spielt. Man verwendet als Füllungsmittel gewöhnlich Palmöl. Der Destillationsapparat wird für die Operation mit 100 Theilen Anilin (und zwar:

20 pCt. Siedepunkt von + 183° bis 190° C.
50 pCt. „ „ + 190° bis 195° C.
30 pCt. „ „ + 195° bis 205° C. Spec. Gew. = 1006—1010)

und 140 bis 150 Theilen Arseniksäure von 75 % beschickt. Ist dies geschehen, so setzt man den Helm auf, verbindet ihn mit dem Kühlapparate, und erhitzt zuerst gelinde, dann stärker, bis die Kochtemperatur erreicht ist, bei der man sie erhält. Es destillirt dabei fortwährend Wasser und Anilinöl über, dessen Menge sich lediglich nach der grösseren oder geringeren Leichtigkeit richtet, mit der das Anilinöl siedet. Ebenso richtet sich die Länge der Operationsdauer nach dem angegebenen Umstande. Bei leichter siedendem Anilinöl braucht man eine Zeitdauer von sechs, ja manchmal von nur fünf Stunden, wogegen man bei schwerem Anilinöl oft mit zwölf Stunden die Arbeit noch nicht beendigt hat. Während der ganzen Reaktionsdauer der Charge muss die Temperatur auf der richtigen Höhe erhalten werden. Von Zeit zu Zeit fährt man mit einem hölzernen Stabe bis auf den Boden des Kessels und rührt die darin befindliche Schmelzmasse tüchtig um. — Je nach den Fortschritten der Reaktion zieht man in längeren oder kürzeren

*) In vielen Fabriken lässt man das Thermometer ganz weg, weil erfahrene Arbeiter ohne Beihülfe desselben den Verlauf der Operation beurtheilen können.

Pausen Probe. — Diese besteht darin, dass man mit einem hölzernen oder eisernen Stabe etwas von der geschmolzenen Masse herausschöpft und völlig erkalten lässt. Dabei muss die Masse eine reine Bronzefarbe zeigen, und darf vor allen Dingen nicht schwarz erscheinen. Sobald sich aber der Bronzelüster zeigt, muss auch die Schmelze aus dem Kessel genommen werden, da ein ferneres Verweilen in dem erhitzten Kessel nur nachtheilig wirken kann. Während der ganzen Dauer der Operation destillirt je nach der Zusammensetzung des Anilinöles, mehr oder weniger reines Anilin mit Wasser gemengt über, das ziemlich leicht siedend wird und gewöhnlich nicht zur Fuchsinfabrikation verwendet werden kann. In der abdestillirenden milchigen Flüssigkeit lässt man daher das Anilinöl absetzen, zieht es ab und benützt es gewöhnlich zum Versetzen schwieriger siedender Anilinöle. Sobald, wie erwähnt, die Schmelze die richtige Farbe angenommen hat, muss das Feuer sofort entfernt und die Abkühlung des Apparates mit Hülfe eines Ventilators oder Blasebalgs befördert werden. Man setzt nun der noch flüssigen Schmelze eine Lösung aus 25 bis 28 Ko. Soda in 100 Liter Wasser zu, und erwärmt von Neuem, wodurch man noch eine gewisse Menge Anilin erhält. Während dieser Reaktion bildet sich Natriumarseniat und Natriumarsenit, welche in Lösung bleiben, während der dickliche Teig aus Rosanilin und fremden Beimengungen besteht, welche letztere von dem ersteren abgeschieden werden müssen. Man trennt die flüssige Arsenverbindung ab und kocht den rothen Rückstand mit 100 Litern Wasser, in welchem 2 bis 3 Ko. kohlensaures Natrium gelöst worden sind, aus; hierauf lässt man erkalten, und zieht von dem Bodensatze, welcher neutrales Rosanilinarseniat enthält, ab. Dieses letztere muss nun in Chlorhydrat verwandelt werden. Zu diesem Zwecke wird derselbe in zwei Holzbottichen, von denen jeder mit 1000 Liter Wasser gefüllt ist, durch mehrere Stunden gekocht. Nach Verlauf der ersten Stunde setzt man jedem Holzbottich 25 Liter einer gesättigten Kochsalzlösung, welcher ausserdem noch $^5/_{10}$ Liter Chlorwasserstoffsäure beigefügt worden ist, zu; es bildet sich Natriumarseniat und salzsaures Rosanilin. Man

filtrirt nun sorgfältig durch Filz oder mittelst einer Filterpresse, um alle unlöslichen, schwarzen harzigen Stoffe zurückzuhalten und giebt die klare Lösung in kupferne Gefässe zum Krystallisiren. Nach einigen Tagen ist das salzsaure Rosanilin auskrystallisirt. —

Die Behandlung der Lauge in den Krystallisirbottichen kann auf mehrere Arten geschehen, je nachdem das Präparat ist, das man erzielen will.

Um schöne Krystalle zu haben, lässt man die Lösung ohne Weiteres erkalten, wobei das Fuchsin in grossen Krystallen anschiesst, am schönsten, wenn man Stäbchen in den Bottich hineinstellt, oder Schnüre, wie bei Gewinnung des Kandiszuckers, gezogen hat. Die Krystalle haben einen schönen, grüngoldenen Lüster und kommen dem sogenannten Diamantfuchsin beinahe an Schönheit gleich.

Die abgezogene Lauge wird zur weiteren Gewinnung von Fuchsinkrystallen noch eingedampft und krystallisiren gelassen.

Kommt es dagegen darauf an, möglichst viel Fuchsin in geringer Zeit zu gewinnen, ohne dass auf grosse Krystalle oder besondere Farbelebhaftigkeit ein grosses Gewicht gelegt wird, so wendet man die Methode des „Aussalzens“ an. Sie besteht darin, dass man die Lauge in den Krystallisirbottichen mit 3 bis 4 pCt. vom Gewichte des zur Lösung angewandten Wassers mit Kochsalz versetzt. Nachdem die Lauge 3 bis 4 Tage gestanden hat, ist sie zwar noch stark gefärbt, jedoch des grössten Theiles ihres Fuchsins beraubt, das sich in kleinen Krystallblättern an Wand und Boden des Gefässes abgesetzt hat. Die Lauge wird klar abgegossen und die zurückbleibenden Krystalle vom Bottich losgeschlagen. Auch aus dieser sehr dünnen Brühe ist es noch möglich, fast allen darin enthaltenen Farbstoff zu gewinnen, doch sind die zu diesem Zwecke angewandten Methoden hier nicht weiter zu erörtern.

Ueber die Darstellung des Anilinroths mittelst Arsensäure liegen zahlreiche Angaben vor, von denen wir hier nur einige wenige anführen wollen. Der Erste, welcher sich überhaupt die Darstellung des rothen Farbstoffes mit Arsensäure paten-

tiren liess, war der Engländer Medlock. Nach dessen Angaben mischt man 2 Gewichtstheile Anilin mit 1 Gewichtstheil wasserfreier Arseniksäure und setzt dieses Gemisch so lange der Siedhitze aus, bis eine gesättigte Purpurfarbe entstanden ist. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, mischt man das Ganze mit Wasser, wobei sich eine theerartige Substanz auf dem Boden des Gefässes absondert, und der rothe Farbstoff ist in der Flüssigkeit enthalten. Nachdem die theerartige Substanz abfiltrirt ist, wird dieselbe in Alkohol oder Holzgeist aufgelöst und man erhält einen zweiten rothen Farbstoff, welcher zum Färben benutzt werden kann.

Nach Girard und de Laire bringt man in einen Destillirapparat 12 Theile trockene Arsensäure und 12 Theile Wasser. Nachdem sich die Arsensäure vollständig in Hydrat verwandelt hat, setzt man 10 Theile Anilin zu und vermischt das Ganze durch gehöriges Umrühren. Die Masse wird gleichförmig, beinahe fest, in Folge Bildung von arsensaurem Anilin.

Man erhitzt alsdann bei sehr gelindem Feuer, so dass die Temperatur allmählig erhöht wird. Die Masse wird nun flüssig; es destillirt Wasser über, und nur eine sehr geringe Menge Anilin, wenn man die Operation gut geleitet hat. Nachdem die Temperatur von + 120° C. erreicht wurde, ist ein grosser Theil des Anilins in Farbstoff verwandelt; man muss die Temperatur einige Zeit auf diesem Grade erhalten. Alsdann fährt man fort zu erhitzen, indem man besorgt ist, niemals + 160° C. zu überschreiten. — Die Dauer einer Operation beträgt 4 bis 5 Stunden. Man erhält so eine vollkommen gleichartige Masse, welche über + 100° C. flüssig ist. Beim Erkalten wird dieselbe fest, und stellt dann eine harte und spröde Substanz dar, welche den Reflex der Florentiner Bronce besitzt. Diese Substanz ist im Wasser leicht löslich; sie ertheilt demselben eine rein rothe Farbe ohne Beimischung von Violet und von solcher Intensität, dass eine kochende und concentrirte Lösung schwarz erscheint. Man kann mit diesem Produkt ohne Nachtheil direkt färben, denn nach Versuchen der Genannten halten die Gewebe keine Spur von Arsenik zurück, (was wir jedoch bezweifeln).

Uebrigens lässt sich dieses Produkt leicht von dem darin enthaltenen Arsenik durch eine der folgenden Verfahrungsarten befreien:

1) Man pulverisirt das Rohmaterial, behandelt es mit concentrirter Salzsäure und dann mit Wasser. Die klare Auflösung sättigt man mit einem schwachen Ueberschuss von Aetznatron. Der Farbstoff schlägt sich nieder, während der Arsenik im Alkali aufgelöst bleibt. Man wäscht den Niederschlag einmal oder zweimal mit kaltem Wasser und braucht dann nur noch zu filtriren oder zu decantiren, um den Farbstoff ganz rein zu haben. Diese Methode ist, als am wenigsten praktisch, jetzt gänzlich aufgegeben worden.

2) Man löst das Rohmaterial im Wasser auf und behandelt es mit einer seinem Gehalte an Arsenverbindungen entsprechenden Quantität gelöschten Kalks, von welchem man noch einen schwachen Ueberschuss zusetzt. Der Farbstoff wird gefällt und auch die Arsenverbindungen werden als unlösliche Kalksalze niedergeschlagen. Man behandelt dann den Niederschlag und die Flüssigkeit, ohne dieselben zu trennen, mit Kohlensäure, Essigsäure oder Weinsäure, welche den Farbstoff auflösen und den unauflöslichen Arsenik zurücklassen.

Nach diesem Verfahren giebt das Anilin beiläufig sein gleiches Gewicht rothen Farbstoff.

Der in dieser Vorschrift empfohlene Wasserzusatz ist jedoch unbedingt nicht nöthig, er wird in der Technik nur angewendet, damit eine bessere Vermengung der Ingredienzen vor sich gehe. Das empfohlene Verhältniss von 12 Arsensäure zu 10 Anilin entspricht dem Aequivalentenverhältniss = $As_2O_{10} : 2C_{12}H_7N$. Es entgehen hierbei 20 bis 30 pCt. Anilin der Reaktion; doch ist trotzdem die Ausbeute grösser als bei irgend einer anderen Methode.

Diese 20 bis 30 pCt. Anilin direkt zu binden, d. h. in Farbstoff überzuführen, ist ein Hauptwunsch der Fabrikanten, allein bis jetzt ist die Realisirung dieses Gedankens noch nicht geglückt.

Um das Anilinroth krystallisirt zu erhalten, dampft man in metallenen Krystallisationsgefässen die essigsaure oder salzsaure

Lösung vorsichtig ein, oder löst das essigsaure Salz in Alkohol und bringt es zur Trockne. Vogel ist es jedoch noch niemals gelungen, im Kleinen Anilinrothkrystalle von der Schönheit und Grösse der Handelswaare zu erlangen. Es scheint, als ob ansehnliche, wohlausgebildete Krystalle nur beim Manipuliren mit grossen Massen entständen.

Uebrigens sei hier bemerkt, dass erst seit etwa 10 Jahren das Anilinroth in Form von Krystallen und theerfrei in den Handel kommt; früher brachte man den Farbstoff gewöhnlich als noch viel Harz enthaltende, teigige oder flüssige Masse auf den Markt.

J. Levinstein macht in Dingl. polyt. Jour. Bd. 176 S. 155 Mittheilungen über Anilinfabrikation und hauptsächlich über die Reinigung des Anilinroths. Die nach Girard hergestellte Fuchsinschmelze wird, nach dessen Angaben, in kleine Stücke zerschlagen, mit Wasser mehrere Stunden gekocht und nach erfolgter Lösung sofort durch Filz- oder Leinenbeutel in Krystallisirgefässe filtrirt. Während des Kochens scheiden sich zum grössten Theile die harzigen Bestandtheile der Schmelze am Boden des Auskochgefässes aus. Die reine, wässerige, durchgeseihte Lösung lässt man alsdann in den Krystallisirgefässen zwei bis drei Tage stehen und leitet nach dieser Zeit die Mutterlauge aus denselben in Gruben, welche mit Sandstein ausgelegt und innen getheert sind.

Die Mutterlauge hält Arsensäure gemengt mit Arseniksäure in Lösung; sie wird mit einer Mischung aus gleichen Theilen Kalk und Schlämmkreide versetzt, wobei sich arseniksaurer und arsensaurer Kalk bildet, der sich schnell zu Boden setzt. Die klare überstehende rothe Flüssigkeit wird mittelst eines Hebers in tiefer gelegene Gruben abgezogen; sie wird entweder für sich zum Färben benutzt — sie färbt Wolle kirschroth (cerise) — meistens aber nicht wieder verwendet. Der arsensaure und arseniksaure Kalk wird dann in Tonnen gepackt und nach Seeplätzen zur Versenkung ins Meer geschickt.

In Deutschland wird im Allgemeinen das erste Krystallisationsprodukt benutzt; natürlich wird die Farbe reiner, wenn man sie noch einmal umkrystallisirt.

Man hat auch dem zur Auskochung der Fuchsinschmelze benutzten Wasser gleich Kalk und Schlämmkreide zugesetzt, allein es ist dies unbequem, weil der Arsenniederschlag viel Farbstoff mit sich reisst und dann mehrere Auskochungen vorgenommen werden müssen.

Versuche die von Dr. Habedank in der Absicht unternommen wurden, die gebräuchlichsten Operationen bei der Darstellung des krystallisirten Fuchsins mittelst Arseniksäure zu vereinfachen, führten auf folgendes Verfahren: Das Rohfuchsin, so wie es aus den Retorten kommt, wird zerschlagen und mit einer, der angewandten Arseniksäure äquivalenten Menge Kochsalz und Wasser (5 Theile) gekocht. Die Stücken des Rohfuchsins schmelzen in der siedenden Flüssigkeit sehr schnell zu einer öligen Masse, welche beim Erkalten fest wird und zu Boden sinkt. Man lässt zwei Stunden abkühlen und zieht die Lauge, welche neben Fuchsin die Arsenikverbindungen als Natronsalze enthält, in ein anderes Gefäss ab, worin man mit Kochsalz den gelösten Farbstoff ausfällt. Man filtrirt und kocht den Niederschlag gemeinschaftlich mit dem erwähnten harzigen Fuchsin in demselben Gefässe mehrmals mit Wasser aus und filtrirt. Die erste Lauge fällt man zweckmässig aus, da sie zu unrein ist, die dritte und vierte Lauge geben hinlänglich reine Krystallisationen; die Mutterlaugen dienen zu neuen Auskochungen. Die Zerlegung des Rohfuchsins (arseniksauren Rosanilins) mittelst Kochsalz geht sehr leicht und vollständig vor sich, die Arbeit erfordert weniger Unkosten, als die übliche Methode, und werden die Arbeiter dabei geschont, welche bisher bei dem Auskochen des Farbstoffes mittelst Salzsäure schwerheilende, tiefe Wunden sich zuzogen. Da die Lösungen bei dem beschriebenen Verfahren neutral sind, so ist dies weniger zu befürchten und Einreibungen der Hände mit Talg das beste Vorbeugungsmittel gegen die Einflüsse des arseniksauren Alkalis.

Sehr gute Resultate erhält man auch, wenn man die rohe Schmelze in heisser concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst, diese Lösung mit Wasser verdünnt, filtrirt, und mit einer solchen Menge Kalk neutralisirt, dass das Rosanilin in Lösung

bleibt. Der grösste Theil der Unreinigkeit wird durch diese partielle Saturation ausgeschieden. Man trennt sie durch Filtration, versetzt das Filtrat mit einer Mischung von essigsaurem und salzsaurem Natrium, wodurch alles Rosanilin ausgeschieden wird, während ein röthlich-ponceau gefärbter Stoff in Lösung bleibt. Der Niederschlag wird mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst, und diese Lösung mehr oder weniger concentrirt, je nachdem man die Farbennüance erhalten will, zur Krystallisation gestellt. —

Die Umwandlung des Rosanilin in Farbstoffe von verschiedenen Farben ist in Bezug auf die allgemeine Gesundheit ganz unschädlich, auch die Darstellung des Benzols, seine Umwandlung in Nitrobenzol und die Reduktion des letzteren zu Anilin sind als leicht ausführbare technische Operationen zu betrachten, die mit keiner wirklichen Gefahr für die Gesundheit verknüpft sind. Nur die Darstellungsweise des Rosanilins bildet eine bleibende Ursache von Vergiftung für die Oertlichkeiten, wo man sie ausführt, weil das Anilinöl zur Fabrikation des Rosanilins mit Arsensäure behandelt wird, von welcher zur Gewinnung von 100 Ko. eines zur Umwandlung in Blau oder Violet geeigneten Rosanilins 400 Ko. erforderlich sind. Manche Fabriken verbrauchen täglich über 600 Ko. Arsensäure und entledigen sich dieser äusserst giftigen Substanz, indem sie dieselbe entweder in Form von arsensaurem und arseniksaurem Natrium in fliessende Wässer leiten oder in Form von Kalk — oder organischen Verbindungen — in den Erdboden vergraben. In Folge davon haben z. B. in Lyon, in Basel und Zürich so zahlreiche Vergiftungen stattgefunden, dass die Sanitätsbehörden sich mit Maassregeln zu deren Abwendung beschäftigt haben, jedoch ohne zweckentsprechende Mittel dazu aufzufinden. Vielfache Versuche mit zur Umwandlung des Anilinöles in Rosanilin statt der giftigen Arsensäure, Antimonsäure, Chromsäure, Nitrobenzol mit metallischem Eisen u. A. m. anzuwenden, sind stets mehr oder weniger auf Laboratorien beschränkt geblieben.

G. Phillips verwendet zur Darstellung von Purpur- und Lila-Farben Arsensäure und Eisenoxydulsalze; am besten

werden 100 Theile Anilin mit 200 Theilen in Wasser gelöster Arsensäure gemischt und dazu eine Lösung von 100 Theilen Eisenvitriol in Wasser gesetzt. Das Ganze wird in der Wärme digerirt und die Wärme so lange erhalten, bis hinreichend Wasser verdampft ist, um eine feste Masse zurückzulassen. Diese wird dann etwa 4 Stunden einer höheren Temperatur, etwa 170 bis 200° C. unterworfen, wodurch eine trockene Masse erhalten wird, aus welcher der Farbstoff durch Alkohol oder auf andere bekannte Weise ausgezogen wird.

Ph. Chevalier benutzt arsensaures Anilin zur Darstellung eines violetten Farbstoffes, indem derselbe zu der vorbemerkten Verbindung ein etwa gleiches Gewicht eines salpetersauren Salzes, am besten salpetersaures Kali zusetzt, auf eine Temperatur erhitzt, die in jedem Falle nach dem Siedepunkte des verwendeten Anilins regulirt wird und in keinem Falle diese überschreiten darf; die Operation ist beendet, wenn die Masse bei Säurezusatz blau wird. Diese Masse besteht aus zwei Farbstoffen, einem rothen und einem violetten; sie wird bei der Temperatur des Siedepunktes mit alkalisirtem Wasser behandelt, welches den rothen Farbstoff löst, den violetten aber nicht; der erstere wird aus der Lösung durch ein neutrales Salz, wie Chlornatrium oder schwefelsaures Natron gefällt. Zur Gewinnung des violetten Farbstoffes aus dem Rückstande von der Behandlung mit alkalischem Wasser wird dieser mit angesäuertem Wasser behandelt, wobei das Violet gelöst wird. Die Lösung wird filtrirt und durch Neutralisation der violette Farbstoff gefällt. Sowohl der rothe wie der violette Farbstoff sind in Wasser löslich.

Der grösste Theil des gesammten producirten Rosanilins wird zur Darstellung von anderen Farbstoffen, blauen, grünen, violetten und braunen verwendet, und haben Girard und de Laire versucht, ein Verfahren aufzufinden, durch welches der Verbrauch von Arsensäure in der Anilinfarbenindustrie um etwa zwei Fünftel vermindert werden würde, welches sie für ganz unschädlich und durchaus praktisch erklären und wodurch sie das Triphenylrosanilin (Anilinblau) ohne Anilinroth und ohne eine giftige Subetanz darstellen.

Das Verfahren der Vorbemerkten zur Darstellung des Diphenylamins, des Ditoluylamins und sämmtlicher secundären und tertiären Monamine der aromatischen Reihe besteht wesentlich darin, käufliches Anilin in einem geschlossenen Apparat unter einem Druck von 5 bis 6 Atmosphären und bei einer Temperatur von + 250° bis 260° C. auf ein Chlorhydrat einwirken zu lassen. Der etwa zwei Hektoliter fassende Apparat besteht aus einem gusseisernen, innen emaillirten Cylinder, dessen aufgeschraubter Deckel mit einem Sicherheitsventil, einem Manometer und einem zur Aufnahme eines Thermometers dienenden Rohre versehen ist. Dieser Cylinder liegt derartig in einem gemauerten Ofen, dass er nur durch die heissen Gase erwärmt wird. In den Cylinder werden etwa gleiche Aequivalente Anilin und vollständig trockenes Anilinchlorhydrat gebracht. Die Temperatur wird allmählig, ohne dass der Druck im Inneren über 5 bis 6 Atmosphären steigt, auf + 260° C. erhöht, und 10 bis 11 Stunden lang auf dieser Höhe erhalten, worauf man erkalten lässt. Das Anilin und Anilinchlorhydrat werden hierbei zum grossen Theile in Diphenylamin umgewandelt. Zur Reinigung desselben behandelt man die Masse warm mit starker Salzsäure und verdünnt die unvollständige Lösung mit viel Wasser, etwa dem 20—30fachen der angewendeten Säuremenge. Das Diphenylamin, dessen Chlorhydrat durch Wasser zersetzt wird, fällt hierbei nieder, wird ausgewaschen, getrocknet und schliesslich über direktem Feuer oder mittelst übergeleiteten Dampfes destillirt. —

Ganz ähnlich lassen sich auch andere secundäre Monamine darstellen. Zur Umwandlung des Diphenylamins in blauen Farbstoff können fast alle Oxydationsmittel benutzt werden, welche Anilin in Rosanilin umwandeln. Am vortheilhaftesten, in Bezug auf Ergiebigkeit, Schnelligkeit der Operation und leichte Reinigung des erhaltenen Produktes, hat sich aber das Kohlenstoffsesquichlorür erwiesen. Die Operation wird in gusseisernen emaillirten Retorten ausgeführt, die mit Rührapparat versehen sind und im Oelbad erhitzt werden; dieselben fassen etwa 40 bis 50 Liter. In ihnen werden 12 Ko. Kohlenstoffsesquichlorür mit 10 Ko. Diphenylamin allmählig auf

+ 180° C. erhitzt; die Reaktion beginnt bei etwa + 160° C. Zwischen diesen Grenzen erhält man die Temperatur drei bis vier Stunden lang. Es entwickelt sich dabei reichlich Salzsäure und destillirt Kohlenstoffprotochlorür über. Letzteres wird in einem graduirten Rohr aufgesammelt, an welchem man im Voraus das Volumen markirt hat, welches das Kohlenchlorür, entsprechend der angewendeten Menge Kohlensesquichlorür, einnehmen muss. Man giesst dann die Farbenmasse auf ein Blech aus, wobei sie durch Abkühlung spröde wird.

Behufs der Anwendung in der Färberei muss die Farbmasse noch gereinigt werden, z. B. auf folgende Weise: 1 Theil Rothblau wird in 2 Theilen lauwarmem Anilin gelöst, die Lösung allmälig und unter fortwährendem Umrühren in ihr zehnfaches Gewicht Benzin eingegossen und zwar in der Kälte in einem geschlossenen Gefäss, um die Verdampfung zu vermeiden. Diese Operation kann mehrmals wiederholt werden. Dann wird das Blau in einem geschlossenen Gefäss mit seinem fünffachen Gewicht Benzin gewaschen. In diesem Zustand ist der Farbstoff bereits zur Färberei geeignet, kann aber noch weiter gereinigt werden, indem man ihn in einer verdünnten Lösung von Kali in Alkohol kocht, und die filtrirte Lösung mit Säure, z. B. Salzsäure, fällt.

Nach einer Mittheilung im Berliner Gewerbeverein stellt die Fabrik von Meister, Lucius und Brüning in Höchst schon längere Zeit Fuchsin ohne Arsensäure in der Weise her, dass Anilinöl mit Nitrobenzol in Rosanilin umgewandelt wird, wie es von Coupier schon früher versucht worden ist. Das dabei erhaltene Produkt steht den besten mit Arsensäure erzeugten Präparaten in Güte und Billigkeit nicht nach und hat den Vortheil des absoluten Freiseins von Arsenik. In Berlin arbeitet ebenfalls die Gesellschaft für Anilinfabrikation ganz ausschliesslich nach Coupier's Process, wenn auch mit einigen wesentlichen Modificationen; man lässt nämlich einfach Anilin, Toluidin und Nitrotoluol auf einander wirken.

Im Handel finden sich verschiedene Sorten von Fuchsin, und zwar geben sie entweder violette oder röthliche Nüancen.

Man hat es vollkommen in der Gewalt, einen oder den

anderen Farbeton hervorzubringen, und zwar je nachdem man die Krystallisation leitet. Will man Fuchsin mit violetter Nüance erhalten, so muss die zur Krystallisation gestellte Lauge sauer sein, und die Krystalle müssen nach 24 bis 36 Stunden von der Lauge getrennt werden. — Diese Mutterlauge neutralisirt, und wiederum mehrere Tage zum Krystallisiren hingestellt, giebt rothstichiges Fuchsin.

Die violette Nüance ist schwerer löslich wie die rothstichige, bedarf deshalb etwas Säurezusatz beim Lösen.

Die Mutterlaugen werden schliesslich mit kohlensaurem Natrium ganz ausgefällt und bei neuerlicher Fabrikation mit verwendet.

Nimmt man statt Soda Tannin zum Ausfällen, so erhält man unlösliches Rosanilintannat, welches bei der Darstellung gefärbter Papiere statt gewöhnlichem rothen Lack Verwendung findet.

Was die Ausbeute anbelangt, so erhält man beiläufig 30 bis 33 pCt. reine Fuchsinkrystalle von umgesetzten Anilin (nicht zu verwechseln von dem zur Fabrikation verwendeten). Das während der Reaktion überdestillirte Anilin, beiläufig 44 pCt. des Gewichtes, des in Verwendung genommenen Anilins, wird zur Darstellung von Anilinschwarz, oder zu blauen und violetten Farbstoffen verwendet. —

Um die Arsensäure aus den Waschwässern abzuscheiden, sind verschiedene Vorschläge gemacht worden. Mehrfach versetzt man dieselben mit Kalkmilch, welcher Manche noch Manganchlorürlösung zufügen und zwar in solchen Mengen, dass die Arsensäure in Arseniksäure übergeführt wird. Der Arsenniederschlag wird dann in verschiedener Weise weiter verarbeitet.

A. P. Price schlägt vor, statt Kalk Ammoniakflüssigkeit zu gebrauchen, damit die Arsensäure aus der entstandenen Ammonverbindung durch Abdestilliren des Ammoniaks wiedergewonnen werden möge. Man führt die durch Verdampfen des Destillationsrückstandes gewonnene arsenige Säure in bekannter Weise in Arsensäure über.

Sopp versetzt denselben mit Schwefelsäure, der etwas Weniges Salpetersäure zugesetzt ist, wodurch die Arseniksäure

in Arsensäure übergeführt und von neuem bei der Rosanilinfabrikation Verwendung finden kann.

Tabourin und Lemaire mischen das Abfallwasser mit Kohle, dampfen ab und calciniren. Arsensäure ändert sich in Arseniksäure, verflüchtiget sich und wird im Giftthurm aufgefangen. Das Verfahren von Randu & Co. ist ein dem vorigen fast gleiches.

Bergrath Prof. Cl. Winkler berichtet über ein Verfahren, welches die vollständige Rückgewinnung des Arsen aus den Fuchsinmutterlaugen in nutzbarer Form, als Arsen oder arsenige Säure, gestattet und welches sich bei jeder grösseren Anilinfarben-Fabrik einführen lässt, ohne beträchtliches Anlagekapital und unverhältnissmässige Betriebskosten zu erfordern. Der Prozess der Rückgewinnung ist ein hüttenmännischer und zerfällt in folgende Operationen:

1) Neutralisation der Arsenlauge. Die Mutterlaugen von der Fuchsinkrystallisation werden mit Soda eben neutralisirt, wodurch der in denselben gebliebene Rest von Farbstoff zur Ausscheidung gelangt und als geringere Qualität gewonnen werden kann. Die durch Absetzenlassen oder Filtriren geklärte Lösung des arsensauren Natriums wird hierauf mit einer weiteren Menge Soda versetzt und zwar in dem Maasse, dass sie deutlich, ja stark alkalisch reagirt. Die Lösung enthält dann das sogenannte gesättigte arsensaure Natrium neben arsenigsaurem Salz und nach Befinden einen kleinen Sodaüberschuss.

2) Abdampfen. Die alkalische Flüssigkeit gelangt hierauf zur Abdampfung. Das Abdampfen geschieht zweckmässig in eisernen Pfannen, die durch abziehende Wärme oder durch Oberfeuer geheizt werden. Es wird nicht bis zur Trockne, sondern nur bis zum Eintritt der Salzhaut fortgesetzt, und wenn dieser Zeitpunkt erreicht ist, lässt man die concentrirte heisse Salzlösung in einen hölzernen Kasten abfliessen, welcher dicht neben der Siedepfanne aufgestellt ist und der ein Gemenge von gepochtem Kalkstein und Steinkohlenpulver (Braunkohlenpulver) enthält. Um die Menge dieser Zuschläge richtig bemessen zu können, muss man das Volumen der zur Abdampfung gelangten Lauge und deren Gehalt an arsensaurem

Natrium kennen. Ersteres ist leicht zu bestimmen, letzteren ermittelt man mit Hülfe des Aräometers unter Zugrundelegung einer ein für allemal ausgearbeiteten, den Aräometergraden entsprechenden Gehaltstabelle. Auf je 100 Ko. gesättigtes arsensaures Natrium von der Formel

$$\left.\begin{matrix} Na_2H \\ AsO \end{matrix}\right\} O_3$$

wendet man 30 Ko. gepochten Kalkstein und 25 Ko. Steinkohlenpulver an. In dem Maasse als die heisse concentrirte Lauge aus der Abdampfpfanne abfliesst, rührt man sie mit dem bereits in dem vorgestellten Kasten befindlichen Gemenge von Kalkstein und Steinkohlenpulver durcheinander und setzt das Rühren und Umschaufeln fort, bis mit dem allmäligen Erkalten ein vollkommenes Erstarren der ganzen Masse eingetreten ist. Das Erstarren beruht auf der Krystallisation des arsensauren Natriums, dessen Lösung bei der erwähnten Concentration auch an sich, durch blosses Erkalten, zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Man erhält auf solche Weise ein trockenes, bröckliches Produkt, welches man am zweckmässigsten an Ort und Stelle weiter verarbeitet, aber auch beliebig weiter transportiren kann.

3) Austreibung des Arsen. Das gesättigte arsensaure Natrium ist ein Salz von interessantem chemischen Verhalten. An sich vollkommen feuerbeständig und beim Erhitzen nur seinen Wasserstoffgehalt in Gestalt von Wasser abgebend und sich in Pyroarseniat verwandelnd, erleidet es unter gewissen Umständen bei Einwirkung reducirender Körper eine Zerlegung unter vollkommener Austreibung seines Arsengehaltes. Schon Soubeiran fand, dass beim Erhitzen des Salzes in einem Strom von Wasserstoffgas Arsen verflüchtigt und Natriumhydroxyd gebildet wird. Man sollte meinen, dass Kohlenstoff in ähnlicher Weise und unter Bildung von Natriumcarbonat reducirend wirken müsse wie der Wasserstoff, das ist aber nur in sehr ungenügendem Maasse der Fall. Allerdings liefert ein Gemenge von arsensaurem Natrium mit Kohle beim Erhitzen Arsen und der Rückstand braust mit Säuren auf, ein Beweis, dass kohlensaures Salz gebildet wurde; andererseits zeigt sich

aber auch, dass ein grosser Theil der Arsensäure der Reduktion entgeht, selbst dann, wenn man einen beträchtlichen Kohleüberschuss gegeben hatte. Ganz anders gestaltet sich der Vorgang, wenn man der Beschickung kohlensaures Calcium untermengt. Ohne dass dieses anscheinend eine Veränderung erleidet, erfolgt dann eine vollkommene Zerlegung des arsensauren Natriums. Ein Gemenge von Natriumarseniat mit Kalkstein oder Kreide und Kohle entwickelt schon in dunkler Glühhitze massenhaft Arsendämpfe und der Rückstand erweist sich bei der Untersuchung als ein Gemisch von Natrium- und Calciumcarbonat, welche Beide sich durch Auslaugung trennen lassen. Die Rolle, welche das kohlensaure Calcium in diesem Falle spielt, ist schwer zu erklären, dass sie aber wirklich eine chemische ist, geht daraus hervor, dass die Höhe des Kalksteinzuschlages von Einfluss auf die Beschaffenheit der gleichzeitig entstehenden alkalischen Natriumverbindung ist. Am geeignetsten erscheint eine Beschickung von 100 Gewichtstheilen arsensaurem Natrium, 25 Theilen Steinkohlenpulver und 25 Theilen Kalkstein, da es bei genügender Arsenaustreibung ätznatronfreies Natriumcarbonat liefert. Dadurch wird die Schmelzbarkeit der Masse sehr vermindert und wenn man die gebildete Soda zur eigenen Arbeit zurückgiebt, sie zur Neutralisation einer neuen Menge Arsenlauge verwendet, so hat der geringe Arsensäuregehalt derselben nichts zu sagen.

Um nun den Prozess ins Grosse zu übertragen, bedient man sich zweckmässig eines Röstofens und zwar am besten eines sogenannten Muffelröstofens mit zwei über einanderliegenden Heerden. Derselbe wird bei einer Temperatur erhalten, die ebenso hoch ist, als der untere Heerd mässige Glühhitze zeigt, während der darüber liegende Heerd vollkommen schwarz erscheint und durch die abziehenden Schürgase auf wenige hundert Grad erhitzt wird. Das Gemenge von arsensaurem Natrium, Kalkstein und Steinkohle wird in Posten von ca. 500 Ko. zunächst auf den oberen Heerd gebracht und erleidet dort eine Austrocknung, die bis zur völligen Entwässerung geht. Die entstehenden Wasserdämpfe, welche keine Arsenverbindungen enthalten, lässt man direkt in den Schornstein abziehen.

Nach erfolgter Entwässerung und Vorwärmung öffnet man die Schieber, welche die Verbindung zwischen dem oberen und dem unteren Heerd herstellen und lässt die Beschickung auf letzteren fallen, woselbst sie bald ins Glühen kommt, während sich im reichlichen Maasse gasförmiges Arsen entwickelt. Während dieser Periode empfiehlt es sich, die untere Muffel geschlossen zu halten oder doch nicht unnütz kalte Luft zutreten zu lassen, damit die eingemengte Kohle gehörig zur Wirkung kommt und das entwickelte Arsen nicht vorzeitig verbrennt. Trotzdem ist ein zeitweiliges Durchkrücken und Wenden der Masse zulässig, ja von Vortheil. Um das gasförmig entweichende Arsen zu gewinnen, kann man zwei Wege einschlagen, je nachdem man beabsichtigt:

α) metallisches Arsen (Fliegenstein),

β) arsenige Säure (weisses Arsenmehl) darzustellen.

α) Die Erzeugung von metallischem Arsen ist der einfachere Prozess und es erfordert derselbe einen verhältnissmässig kleinen Apparat, weil die Condensation sehr leicht erfolgt. Man lässt die entweichenden Arsendämpfe aus der Muffel nach einer im Freien stehenden Kammer (Flugstaubkammer) übertreten, in welche gemauerte Zungen eingesetzt sind und die man zweckmässig mit dünnen eisernen Platten abdeckt, um die Kühlung zu befördern. Ist der Betrieb ein continuirlicher, so legt man zwei Kammern an, die mit Hülfe einer Schiebevorrichtung wechselsweise in Gebrauch genommen werden könnten, derart, dass während die eine im Betrieb ist, die andere geräumt werden kann. Das Arsen condensirt sich auf diese Weise leicht und vollständig, während die verhältnissmässig geringen Mengen von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserdampf, denen im Anfang auch gasförmige Kohlenwasserstoffe beigemengt sind, am Ausgange der Kammern entweichen. Obwohl diese Gase sehr wenig oder kein verdichtbares Arsen mehr mit sich führen, besitzen sie doch einen höchst unangenehmen, von Arsensuboxyd, vielleicht sogar von Kakodyl herrührenden Geruch, wesshalb es rathsam erscheint, dieselben in irgend eine Feuerung eintreten und dann erst in der

Esse entweichen zu lassen. Sie verbrennen dann und werden geruchlos ohne dass sich die Entstehung von arseniger Säure bemerklich macht. Uebrigens lässt sich das Auftreten jener übelriechenden Arsenverbindungen dadurch wesentlich beschränken, dass man als reducirenden Zuschlag nicht Steinkohlen, sondern Koakspulver anwendet.

β) Da indessen das Arsen in elementarer Form nur beschränkte Anwendung findet und namentlich für die Arsensäuredarstellung nicht geeignet ist, so wird man es in den meisten Fällen vorziehen, dasselbe zu arseniger Säure zu verbrennen. Man führt zu dem Ende die Arsendämpfe gleich nach ihrem Austritt aus der Muffel mit atmosphärischer Luft zusammen, welche letztere man durch eine schlitzartige Oeffnung in den Abzugskanal eintreten lässt. Die heissen Arsendämpfe entzünden sich sofort und brennen mit bläulichweisser, qualmender Flamme von selbst weiter; die gebildete arsenige Säure lässt man in einen Giftfang gewöhnlicher Construction treten, woselbst sie zur Verdichtung gelangt. Da dieselbe aber beträchtlich schwerer condensirbar ist als das metallische Arsen, so bedarf es für sie längerer Kanäle und Kammern, für welche das Muster auf jeder Arsenhütte zu sehen ist. Die Darstellung der arsenigen Säure hat dagegen den Vortheil, dass unangenehm riechende oder schädliche Produkte bei derselben nicht auftreten. Sobald die in der Muffel befindliche Charge keine Arsendämpfe mehr ausgiebt, zieht man sie heraus, lässt eine neue, auf dem oberen Heerd inzwischen vorgetrocknete Glühpost ein und beschickt auch letzteren mit frischem Gemenge. Auf solche Weise lässt sich der Prozess mit einem Tag- und einem Nachtarbeiter continuirlich betreiben und man kann das Durchsetzquantum eines Ofens pro 24 Stunden auf 2500 Ko. Gemenge veranschlagen, was einem Ausbringen von ca. 800 Ko. arseniger Säure entsprechen würde.

Der von Arsen befreite Glührückstand bildet ein Gemenge von Calcium- und Natriumcarbonat und zerfällt beim Uebergiessen mit Wasser sofort in diese beiden Bestandtheile. Man laugt denselben nach dem James Shanks'schen Verfahren der methodischen Filtration aus, wie solches in den Soda-

fabriken*) gebräuchlich ist und verwendet die erhaltene concentrirte Sodalauge zur Neutralisation einer neuen Menge Fuchsinmutterlauge. Den im Rückstand verbliebenen Kalkstein lässt man an der Luft trocknen und kann ihn dann auf's Neue verwenden; nach mehrmaligem Gebrauch empfiehlt es sich jedoch, ihn abzusetzen, weil sich die Aschenbestandtheile des Steinkohlenpulvers nach und nach darin anhäufen, was eine Sodaeinbusse zur Folge haben kann. Je reiner und aschenärmer die Kohle ist, desto öfter lässt sich demgemäss auch der Kalkstein benutzen.

Es geht aus dem Vorstehenden hervor, dass der Aufwand, welchen das geschilderte Verfahren zur Verarbeitung der Arsenrückstände erfordert, ein sehr mässiger ist, dass die dazu erforderlichen Materialien, Soda und Kalkstein, stetig zurückgewonnen werden, die Verausgabungen für Arbeitslöhne gegenüber dem Ausbringen kaum ins Gewicht fallen und die wesentlichste Position durch den Brennmaterialienaufwand gebildet wird. Rechnet man auf eine Tagesarbeit ein Durchsatzquantum von 2500 Ko. gedachten Gemenges, so entspricht dieses 990 Ko. Arsensäure (As_2O_5) in der Fuchsinmutterlauge (arsenige Säure als Arsensäure eingerechnet). Diese erfordern zur Ueberführung in das Natriumsalz 912 Ko. Soda und geben damit 1600 Ko. gesättigtes arsensaures Natrium.

Unter der Voraussetzung, dass die Abdampfung der Salzlösung keinen besonderen Brennmaterialienaufwand erfordert, indem dieselbe durch die abziehende Wärme des Muffelofens bewerkstelligt werden kann, berechnet Cl. Winkler den Selbstkostenpreis der ausgebrachten 800 Ko. weissen Arsenmehles zu 44,81 Mark während deren Einkaufswerth sich auf ca. 200 Mk. belaufen würde. Man würde also, wenn man Zinsen und Amortisation des Anlagekapitals mit in Rechnung zieht, voraussichtlich mit einem täglichen Reingewinn von 150 Mk. arbeiten. Die beschriebene Methode der Rückgewinnung des Arsen aus dem arsensauren Natrium ist übrigens auch bereits in grösserem Maassstabe auf ihre Brauchbarkeit geprüft und bewährt gefunden worden.

*) Wagner's Jahresbericht 1868 p. 216.

Es kann nun endlich von Wichtigkeit sein, auch den Arsengehalt derjenigen Rückstände zu gewinnen, in welchen derselbe in Gestalt von arsensaurem Calcium seit Jahren todt aufgespeichert daliegt. Diese Abfälle sollen in sehr bedeutenden Massen theils über Tage, theils in Gruben verstürzt vorhanden sein und es wäre wohl möglich, dass der oder jener Fabrikant seinen Arsengehalt wieder nutzbar zu machen suchte, wenn ihm ein geeigneter Weg dazu gezeigt würde. Den Versuchen zufolge, die auch in dieser Richtung angestellt worden sind, braucht man jene Rückstände nur mit soviel Soda zu mischen, als erforderlich ist, um die darin enthaltene Arsensäure in gesättigtes arsensaures Natrium zu überführen, dem Gemenge Kohle in entsprechendem Verhältniss zuzugeben und das Ganze zu glühen. Ist die Mischung eine sorgfältige gewesen, so wird alles Arsen ausgetrieben, man erhält sämmtliche Soda zurück und es bleibt beim Auslaugen ein arsenfreier Rückstand von Calciumcarbonat.

Was nun die harzigen, in verdünnten Säuren unlöslichen Rückstände der Rosanilinfabrikation, und jener welche beim Auslaugen der Rohschmelze zurückbleiben, anbelangt, so enthalten sie Arsenik und wurden früher auch auf denselben verarbeitet. In letzterer Zeit verwendet man dieselben zur Darstellung von violetter, brauner, und ponceau Farbe. Diese Farben werden aus den Rückständen durch Chlorwasserstoffsäure ausgezogen, und in Folge ihrer ungleichen Löslichkeit in dieser Säure, von einander getrennt.

Was die Anwendung des Rosanilins im Allgemeinen anbelangt, so giebt es kaum einen zweiten Farbstoff, dessen Anwendung so leicht und einfach wäre wie dieses.

Um Seide zu färben, braucht man dieselbe nur mit einer wässerigen Lösung eines Rosanilinsalzes zu behandeln. Will man Wolle färben, so wärmt man das Bad auf $+ 50^0$—60^0 C. Es ist angezeigter die Farbebäder von Anfang nicht zu concentrirt zu halten, sondern dieselben nach und nach zu verstärken.

Baumwollfaser besitzt keine Affinität für das Rosanilin muss deshalb vorher animalisirt werden. Wie bei Anileïn er-

wähnt kann man, um Rosanilin zu fixiren, die Bildung von Tannat oder Metalltannat unterstützen. Schultz fixirt das Rosanilin mit arsensaurer Thonerde, welche derselbe in der Art darstellt, dass er zu 1/4 Liter essigsaurer Thonerde, 10 bis 20 Gramm arsensaures Natrium zusetzt. Nach Schultz wird die sonst lösliche arsensaure Thonerde durch Dämpfe unlöslich und fixirt sich fest und unveränderlich auf der Faser, den gelösten oder suspendirten Farbstoff mitreissend und haltend. Nach Bulard erhält die schöne rothe Farbe bei Anwendung schlechter Gummisorten einen matten violetten Stich.

Man erkennt sehr leicht ob ein Stoff mit Rosanilin gefärbt ist an dem Glanz und Feuer der Farbe, wie auch durch Einwirkung starker Säuren, welche die Farbe in rein Gelb überführen. Durch Waschen mit Wasser erhält man jedoch wiederum die ursprüngliche Nüance zurück.

Wir besitzen über die chemische Zusammensetzung des Rosanilins zahlreiche, sehr schätzenswerthe Arbeiten von Guignet, Béchamp, Willm, Persoz, Salvétat, de Luynes, Emil Kopp, Jacquemin, Jacquelin und vielen Anderen. Diese Arbeiten besitzen jedoch im Allgemeinen schon mehr historisches Interesse, als sie alle zu einer Zeit unternommen wurden, wo noch das reine Anilinroth nicht bekannt war. A. W. Hofmann allein gebührt das Verdienst, uns mit der Zusammensetzung des Rosanilins bekannt gemacht zu haben.

Die verschiedenen Rothaniline des Handels sind Salze einer farblosen Base, welcher Hofmann den Namen Rosanilin gegeben hat.

Man erhält dieselbe, wenn man die gelöste essigsaure Verbindung mit Ammoniakflüssigkeit fällt. In grösserer Menge löst man 25 Ko. Rosanilinchlorhydrat in 500 Liter Wasser und 5 Liter Chlorwasserstoffsäure. Man kocht und setzt der kochend heissen Flüssigkeit 30 Ko. Aetznatronlauge von 38° B. zu. Nachdem man unter stetigem Umrühren durch eine Zeit hat noch kochen lassen, lässt man erkalten. Das Rosanilin ist fast unlöslich im Wasser, etwas mehr löslich im Alkohol, wobei derselbe roth gefärbt wird, wenig löslich im Ammoniak,

unlöslich im Aether, in fetten Oelen; dagegen löslich in Fettsäuren, welche Eigenschaft von Jacobsen benützt wird bei der Analyse der fetten Oele. Wird dasselbe erhitzt so verliert es bei + 100° C. eine kleine Menge Hydratwasser, kann jedoch unzersetzt und ohne Gewichtsverlust bei + 130° C. erwärmt werden. Bei noch höherer Temperatur zersetzt es sich in Anilin und eine, in prachtvollen kleinen Blättchen krystallisirende Base. Die Krystalle des Rosanilins sind das Hydrat eines Triamins von der Formel: $C_{20}H_{19}N_3 . H_2O$, welche sich mit 1 oder mit 3 (vielleicht auch mit 2) Molecülen Säurehydrat vereinigen können. Ausserdem sind drei ihrer Wasserstoffatome nach einander durch Alkoholradicale, besonders Aethyl, Methyl, Amyl, Phenyl und Tolyl vertretbar, wodurch die rothe Farbe gleichmässig weiter in Violet und Blau übergeht. Endlich hat Hofmann noch eine weitere Anlagerung von Alkoholradicalen an das Molecül des Rosanilins constatirt, so dass diese Base auch die Analoga der lange bekannten Ammoniumbasen zu liefern im Stande ist.

Die Salze der ersten Klasse sind sehr stabil, die anderen zersetzen sich bei Gegenwart von Wasser. Man erhält die verschiedenen Rosanilinsalze durch Kochen der Base mit den Säuren, oder wenn man die Ammoniak-Verbindung der Säuren mit einem grösseren Ueberschuss des Rosanilins kochend heiss behandelt.

Die einsäurigen Salze sind prachtvoll grün, metallglänzend, ihre Lösung ist hochroth, bei grösserer Dicke undurchsichtig. Chevreul, wie auch Hofmann bemerken, dass die beiden Farben, welche die Anilinfarbstoffe in reflectirtem und durchfallendem Lichte zeigen, complementär sind.

Die dreisäurigen Salze sind gelbbraun gefärbt wie ihre Lösungen.

Das Rosanilinmonochlorhydrat (Fuchsin) bildet rhombische prachtvoll grün metallisch glänzende Krystalle, welche mitunter sternförmig zusammenhängende Tafeln bilden. Sie lösen sich im Wasser, etwas weniger leicht im Alkohol, gar nicht im Aether. Bei + 130° C. getrocknet ist es zusammengesetzt nach der Formel: $C_{20}H_{19}N_3 . HCl$.

In verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst oder auf Zusatz von sehr starker Chlorwasserstoffsäure im Ueberschusse, änderte sich dasselbe in Rosanilintrichlorhydrat = $C_{20}H_{19}N_3 . 3HCl$, welches man in Form schöner brauner Krystallnadeln erhält, die mit starker Chlorwasserstoffsäure gewaschen und im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure getrocknet werden. Wasser sowie Wärme zersetzen die Krystalle in das Monochlorhydrat, wobei die braune Farbe in Indigblau (vielleicht einem Dichlorat angehörend) und schliesslich in das glänzende Grün des einsäurigen Salzes übergehen. Beide Chlorate vereinigen sich mit Platinchlorid zu Verbindungen, welche die Zusammensetzung:

$$2(C_{20}H_{19}N_3 . HCl) . PtCl_4$$
$$2(C_{20}H_{19}N_3 . 3HCl) . 3PtCl_4$$

zu haben scheinen.

Das Bromhydrat = $C_{20}H_{19}N_3 . HBr$ und Jodhydrat = $C_{20}H_{19}N_3 . HJ$., dieses in grünen sehr löslichen Nadeln krystallisirend, gleichen dem ersten Chlorhydrat.

Das Rosanilinsulfat = $\left.\begin{array}{l} C_{20}H_{19}N_3 . H \\ C_{20}H_{19}N_3 . H \end{array}\right\} SO_4$

erhält man aus der Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure in Form grüner metallisch glänzender, im Wasser nur unbedeutend löslicher Krystalle.

Das Rosanilinoxalat = $\left.\begin{array}{l} C_{20}H_{19}N_3 . H \\ C_{20}H_{19}N_3 . H \end{array}\right\} C_2O_4, H_2O$

gleicht dem vorigen sehr; es zersetzt sich in höherer Temperatur.

Das Rosanilinacetat = $C_{20}H_{19}N_3 . C_2H_4O_2$ ist vielleicht das schönste der Rosanilinsalze; bei der Darstellung im Grossen erhält man zuweilen Krystalle von beträchtlicher Grösse. Im Wasser und Alkohol ist es sehr löslich und krystallisirt daher nicht gut aus kleinen Mengen von Lösung. Die frisch dargestellten Krystalle sind prachtvoll grün metallisch glänzend, allein an der Luft verlieren sie nach einiger Zeit diesen Glanz und nehmen eine rothbraune Farbe an. Man stellt dasselbe durch Kochen von 30 Ko. Rosanilinchlorhydrat mit 10 Ko. Natriumacetat mit 2000 Liter Wasser dar.

Das Formiat gleicht dem Acetat.

Das Chromat ist ziegelroth, wenig löslich.

Das Pikrat = $C_{20}H_{19}N_3 . C_6H_3(NO_2)_3O$ krystallisirt in prachtvollen röthlichen Nadeln, welche im Wasser äusserst wenig löslich sind.

Das Rosanilinnitrat (Azaleïn Gerber, Anilinroth Chr. Lauth und Depouilly) = $C_{20}H_{19}N_3 . HNO_3$ erhält man leicht durch Lösen der Base in warmer verdünnter Salpetersäure in kleinen Krystallen, welche den übrigen Salzen gleichen.

Rosanilinsulfit. Wenn einer Lösung des Rosanilinhydrats wässerige schweflige Säure zugesetzt wird, so entsteht sofort die den Rosanilinsalzen eigenthümliche Färbung der Flüssigkeit. Durch weiteren Zusatz von schwefliger Säure wird dieselbe zum Theile zerstört, die Flüssigkeit enthält nun neben Trisulfitrosanilin, Leukanilinsulfat.

Das neutrale Rosanilinsulfit giebt mit Aldehyd blau und violet gefärbte Verbindungen gleich den anderen Rosanilinsalzen.

Die Tannate des Rosanilins sind von Emil Kopp näher untersucht worden. Gerbsäure fällt aus einer neutralen oder sauren Lösung von Rosanilin die ganze Menge der Base. Der in kalten verdünnten Lösungen entstandene Niederschlag hat die schöne Scharlachfarbe des Cochenillecarmins; aus heissen Lösungen fällt er als zähe, pechartige, rothbraune Masse. Bei einem Ueberschuss von Gerbsäure behält die Flüssigkeit eine rothe Farbe, die auf das Vorhandensein eines löslichen (2- oder 3-säurigen) Salzes hindeutet. Das neutrale Tannat entsteht gleichfalls, wenn mit Tannin gebeiztes Zeug in eine schwach saure Rosanilinlösung gebracht wird. Es löst sich im Alkohol, Holzgeist und Essigsäure mit tiefer Purpurfarbe, in starken Mineralsäuren mit gelbrother Farbe, die durch Wasser ebenfalls roth wird, während zugleich ein Theil des Salzes wieder ausfällt. Fortgesetzte Einwirkung starker heisser Säuren zersetzt es, durch Alkalien wird es entfärbt, aber beim Neutralisiren mit Säuren erscheint die Farbe aufs Neue. Wird das Tannat mit dem drei- bis vierfachen Gewicht Holzgeist zerrieben und die dickliche scharlachrothe Masse mit etwa $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ Volumen concentrirter Salz- oder Salpetersäure versetzt (oder besser mit Alkohol, der mit Salpetersäure gesättigt ist),

so geht die Farbe der bei fortgesetztem Reiben schnell eintrocknenden Masse in Violet und schliesslich in Blau über. Bei gehöriger Aufmerksamkeit kann man durch die Wahl des richtigen Verhältnisses von Säure jede beliebige Nüance hervorbringen. Diese im Wasser fast unlöslichen Farbstoffe können durch Waschen mit Wasser von anhängender Säure befreit und zum Gebrauch im Alkohol oder Holzgeist gelöst werden.

Lässt man auf Rosanilin Zink- und Salzsäure oder Schwefelammonium einwirken, so bindet das Rosanilin noch ein Molecül Wasserstoff und es entsteht eine neue farblose Base von der Zusammensetzung = $C_{20}H_{21}N_3$, das Leukanilin, ein weisses, an der Luft sich schwach röthlich färbendes Pulver, welches fast unlöslich im kalten, wenig löslich im siedenden Wasser (aus dem es sich in feinen Krystallen absetzt), etwas löslich im Aether und leicht löslich im Alkohol, sowie im Leukanilinchlorhydrat ist. Beim Erhitzen röthet es sich, bei + 100° C. schmilzt es zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer helleren Masse erstarrt.

Das Leukanilinchlorhydrat = $C_{20}H_{21}N_3 . 3HCl + H_2O$ erhält man durch Digestion von Fuchsin und Schwefelammonium und Fällen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Durch mehrmaliges Wiederauflösen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Auswaschen des Niederschlags mit Wasser, erhält man dasselbe in farblosen glänzenden Krystallen. Es verliert sein Wasser nur wenn es längere Zeit im Wasserstoffstrome erhitzt wird. Dieses Chlorhydrat verbindet sich mit Platinchlorid zu Chlorplatinat = $2(C_{20}H_{19}N_3 . 3HCl) . 3PtCl_4 + 2H_2O$ einem in schönen, ausgebildeten Prismen krystallisirten Salz, das sich im kalten Wasser wenig löst und durch kochendes leicht zersetzt wird. Das Leukanilin differirt von dem Rosanilin nur dadurch, dass es 2 Molecüle Wasserstoff mehr enthält, woraus zu schliessen ist, dass es durch Oxydationsmittel, wie Bariumhyperoxyd, Eisenchlorid, besonders aber Kaliumbichromat in Rosanilin wieder übergeführt werden kann. Das Leukanilin vereinigt sich, nach Hofmann, mit Schwefelkohlenstoff, Benzoilchlorür, Phosphorchlorid und mehreren anderen Körpern zu noch näher zu untersuchenden Verbindungen.

Die Lösung des Leukanilinnitrats wird von salpetriger Säure heftig angegriffen; es bildet sich eine neue Base, deren Verbindungen, besonders die Platinverbindung, explosiver Natur sind.

Wird eine wässerige Lösung des Rosanilinchlorhydrats mit ganz feinem Zinkstaub behandelt, so entsteht ein gelber Körper, welcher durch Oxydation in einen braunen übergeht.

Als Ch. Lauth Rosanilin oder ein Rosanilinsalz mit einer Lösung der hypophosphorigen Säure versetzte und die Mischung erhitzte, erhielt derselbe einen gelben Körper, welcher im Wasser gelöst aus demselben durch Ammoniakflüssigkeit ausgefällt wurde. Der schön gelbe Niederschlag, durch Auflösen im Alkohol und Wiederausfällen durch Wasserzusatz erhalten, bildet eine neue Base, deren Chlorhydrate sehr schön krystallisiren, und sich sehr leicht in Rosanilin überführen lassen. Die Zusammensetzung dieses Stoffes ist noch nicht endgültig festgestellt.

Die Wirkung der Oxydationsmittel auf das Rosanilin ist noch nicht vom wissenschaftlichen Standpunkte aus genügend genug untersucht worden, wenn man auch in der Technik von derselben mehrfach Anwendung macht. —

Wie aus der gegebenen Formel des Rosanilins erhellt, können 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff desselben durch Alkoholradikale vertreten werden. Diese Substitutionsderivate des Rosanilins geben im Allgemeinen Farbstoffe, welche von jenen des Rosanilins selbst differiren (siehe Farbstoffe welche aus dem Rosanilin abstammen).

Jodäthyl ändert dasselbe in Triäthylrosanilin (Violet Hofmann). Wenn man Anilinroth mit Aethylenbromid oder Aethylenjodid der aufsteigenden Destillation unterwirft, so bemerkt man nach einiger Zeit nur bei sehr genauer Beobachtung eine Veränderung, da das Rosanilin und seine Salze sich nicht im Aethylenbromid und Aethylenjodid lösen. Trennt man jedoch die feste Masse von der darüber stehenden Flüssigkeit, so erhält man beim Auflösen im Alkohol eine prachtvolle Farbe, welche sich ganz so verhält wie das mittelst Jodäthyl dargestellte Produkt. Die Umwandlung geht schneller vor sich,

wenn man anstatt des festen Farbstoffes eine alkoholische Lösung von Fuchsin benutzt. Chloracetyl ebenso wie Chlorbenzoyl mit Anilinroth der aufsteigenden Destillation unterworfen, bringen keine merkbare Veränderung hervor. Dagegen zeigt sich beim Kochen einer alkoholischen Lösung des Roth mit Chlorbenzoyl, wobei Benzoësäureäther und Chlorwasserstoffsäure auftreten, eine Umwandlung in soferne, als ein Produkt entsteht, welches der Wolle eine schöne braunrothe Nüance mit einem Stich ins Bläuliche ertheilt. Die Farbe ist zwar sehr schön, wäre auch praktisch verwendbar, wenn ihre Entstehungsweise nur nicht allzuviel Kosten verursachen möchte. Lässt man eine alkoholische Lösung des Rosanilins, durch die lange Zeit Chloräthyl geleitet worden ist, einige Tage stehen, so verwandelt sich die rothe Farbe der Lösung in eine unschöne, violette.

Salpetrige Säure lässt im Rosanilin diverse neue Körper entstehen, welche mit Zinnprotochlorür behandelt und durch ein Alkali ausgefällt, sich in Essigsäure oder Alkohol mit blauer oder violetter Farbe lösen.

Gleiche Gewichtstheile Valeriansäure und Rosanilin geschmolzen geben einen rothen Farbstoff.

Durch Erhitzen von Rosanilinsalzen mit überschüssigem Anilin erhält man Triphenylrosanilin (Violetblau-Rosanilin). Essigsäurealdehyd, wie auch andere Aldehyde verbinden sich unter Elimination von Wasser mit dem Rosanilin und bilden violette und blaue Verbindungen.

Bei mehrstündigem Erhitzen von Rosanilinacetat mit wasserfreiem Anilinchlorhydrat bei hoher Temperatur erhält man eine braune Farbe.

Wenn auch die Zusammensetzung des Rosanilins, Dank den ausgezeichneten und unvergleichlichen Arbeiten Hofmann's bekannt ist, so ist man dessenungeachtet über dessen Bildung, welche verschiedenartig interpretirt wird, noch ziemlich im Unklaren.

In letzterer Zeit haben Emil und Otto Fischer eine überaus lehrreiche Arbeit über das Rosanilin und dessen Constitution (in den Berichten der deutschen chem. Gesell-

schaft 1876 p. 891) veröffentlicht, auf die wir hier verweisen. Die Frage selbst wurde auch von denselben noch nicht endgültig entschieden.

Nach Schiff bildet sich in allen Fällen, in welchen Anilinroth durch Einwirkung von Metallsalzen (z. B. Zinnchlorid, Mercuronitrat u. A. m.) auf Anilin erzeugt wird, zuerst ein Metallanilderivat*), und erst dieses liefert, bei höherer Temperatur zersetzt, das Anilinroth. Hierbei verlangen 2 Aequivalente Anilin entweder 2 Aequivalente Chlor, Brom, Jod ...., oder ein Molekül Säureanhydrid und 1 Molekül Sauerstoff. In letzterem Falle bleibt die Säure unverändert und der Sauerstoff wird durch theilweise oder völlige Reduktion des Metalloxydes geliefert.

Die Umsetzung erfolgt nach Schiff bei Einwirkung von Zinnchlorid auf Anilin und Bildung des Rosanilins nach folgender Gleichung

$$\underset{\text{Anilin}}{20C_6H_7N} + \underset{\text{Zinnchlorid}}{5SnCl_4} =$$

$$\underset{\text{Rosanilinmono-chlorhydrat}}{3(C_{20}H_{19}N_3 . HCl)} + \underset{\text{Anilinchlorhydrat}}{6(C_6H_7N . HCl)} + \underset{\text{Chlor-ammon}}{H_4NCl} + \underset{\text{Zinchlorür}}{5SnCl_2} + \underset{\text{Anilin.}}{4C_6H_7N}$$

Wendet man Mercuronitrat an, so stellt sich die Gleichung wie folgt:

$$\underset{\text{Anilin}}{20C_6H_7N} + \underset{\text{Mercuronitrat}}{10HgN_2O_6} =$$

$$3(C_{20}H_{19}N_3 . HNO_3) + 6(C_6H_7N . NO_3) + H_4N . NO_3 + 5Hg_2N_2O_6 + 4C_6H_7N$$

Aus diesem ist zu ersehen, dass sich bei Bildung des Rosanilinsalzes auch jedesmal Ammoniak entwickelt, was Schiff besonders betont. In einer weiteren Abhandlung bringt derselbe neue Beweise für seine Behauptung vor. Schiff sagt, dass das Rosanilin ein Derivat des Anilins sei, hervorgerufen durch Elimination des Wasserstoffs und Ammoniaks aus seinen Bestandtheilen.

$$3C_{20}H_{19}N_3 = 10C_6H_7N + NH_3 + 10H.$$

*) Mit dem Namen „Metallanil" bezeichnet Schiff den Metallaminen analoge Verbindungen, welche ebenso, wie jene, durch direkte Verbindung der Metallsalze mit Ammoniak, durch Vereinigung jener Salze mit Anilin entstehen.

Schiff zog diese Synthese des Rosanilins auf die Wirkung des Kaliums auf Anilin. Es entwickelt sich in der That Ammoniak und Alkohol zieht aus der Masse eine geringe Menge einer kirschrothen Materie. Nach Hofmann geschieht die Bildung des Ammoniaks nicht gleichzeitig mit jener des Rosanilins, sondern ist das Resultat einer secundären Aktion und wenn man mit Vorsicht arbeitet, ist eine Ammoniakentwicklung gar nicht bemerkbar. Hofmann findet die von Schiff aufgestellte Theorie gänzlich ungenügend, und erklärt, dass dieselbe auf Irrthümern beruht. Nach Hofmann ist das Rosanilin kein Derivat des Anilins, sondern dass dasselbe sich nur dann bildet, wenn ausser Anilin auch noch Toluidin vorhanden sei. Aus chemisch reinem Anilin, welches sich Hofmann durch Destillation des Indigs, dann aus Benzin, durch Zersetzung des benzoësauren Calciums, endlich aus reinem Steinkohlenbenzin, darstellte, erhielt derselbe durchaus keinen rothen Farbstoff, und er schloss daraus, dass in dem käuflichen Anilin eine andere Base als das Phenylamin, vielleicht eine Isomere dieses Alkaloides sich befinde, deren Gegenwart und Mitwirkung bei Bildung des Rosanilins unbedingt nöthig ist. Hofmann nimmt an, dass diese Base das Toluidin ist, welches ebensowenig wie reines Anilin den Farbstoff zu erzeugen vermag, der aber sofort in vollendetster Schönheit entsteht, wenn man ein Gemisch von reinem Anilin und reinem Toluidin der Oxydation in üblicher Weise unterwirft. So ist demnach das Toluidin in gleicher Weise wie das Anilin an der Bildung des Rosanilins betheiligt, und der Prozess verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_7N + 2(C_7H_9N) = C_{20}H_{19}N_3 + H_6$$

Bei der Bildung des Rosanilins wird der Wasserstoff durch das Oxydationsmittel entweder in der Form von Wasser oder Chlorwasserstoffsäure eliminirt.

Was die Constitution des Rosanilins anbelangt, so lässt sie sich durch folgende Ausdrücke wiedergeben:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_4)'' \\ 2(C_7H_6)'' \\ H_3\end{matrix}\right\} N_3.$$

Das Rosanilin leitet sich also von 3 Molekülen Ammoniak ab, in welchen 6 Atome Wasserstoff durch eine zweiwerthige Gruppe C_6H_4 und zwei zweiwerthige Gruppen C_7H_6 ersetzt sind. Hiernach würde sich bei der Behandlung des Rosanilins die Oxydation zur Hälfte auf den Wasserstoff der Kohlenwasserstoffgruppen der zusammentretenden Monamine, zur Hälfte auf den Ammoniakwasserstoff erstrecken. Mit dieser Auffassung stimmt auch die Beobachtung, dass das Rosanilinmolekül noch drei durch Methyl, Aethyl, Phenyl u. s. f. ersetzbare Wasserstoffe enthält. Dass der Stickstoff in der Form der Imidgruppen in dem Rosanilin zugegen ist, wird endlich auch noch durch die weitere Beobachtung gestützt, dass sich bei der Oxydation von secundären Monaminen, wie Methylanilin, Methyltoluidin, Diphenylamin, substituirte Rosanilinderivate bilden, in welchen kein ersetzbarer Wasserstoff mehr vorhanden ist.

Thatsachen, welche wir im weiteren Verlaufe dieser Arbeit erbringen, die der Hofmann'schen Theorie nicht gänzlich entsprechen; sie beweisen wenigstens, dass die Bildung eines rothen Farbstoffes ohne gleichzeitige Gegenwart von Anilin und Toluidin entstehen könne. Die chemische Zusammensetzung dieses Farbstoffes ist bisher nicht genau bekannt, aber so viel steht fest, dass derselbe kein Anilin enthält. Ebenso unterscheidet er sich in seiner Zusammensetzung vom Rosanilin, und daraus ist der Schluss zu ziehen, dass rothe Farbstoffe aus den Alkaloiden des Steinkohlentheers dargestellt werden können, welche vom Rosanilin sich unterscheiden.

Die Fuchsinrückstände, welche früher in Massen weggeworfen wurden, werden, wie Emil Kopp mittheilt, jetzt sorgfältiger ausgenutzt, um aus ihnen die wohlfeileren rothen, gelben, braunen, schon früher bekannten Farbstoffe, aber in reinerem Zustande zu bereiten. Natürlich haben diese neuen Farben Namen erhalten, wie z. B. das Grenadin, welches auf Seide, Wolle und gallirter Baumwolle ein reines Granatbraun liefert, das Georgine, welches dieselben Gewebe gelb oder orange färbt, das Orseilline (Anilingranat), das Xanthin, das Wienerbraun. Durch Reduktion, z. B. durch Behandeln mit Zink, stellt man das Bismarckbraun und

das Giselagelb dar. — Indulin, welches in gewissen Fällen das Indigo ersetzen soll, wird wahrscheinlich durch Behandeln der Anilinblaurückstände mit Schwefelsäure bereitet.

Toluidin- und Xylenroth.

Im Jahre 1859 nahm E. Frank ein Patent auf eine rothe Farbe, welche derselbe erhielt, als er wasserfreies Metallchlorid (Zinnchlorid, Quecksilberchlorid u. A.) oder andere Oxydationsmittel auf Toluidin oder Cumidin wirken liess. Dieses Verfahren blieb jedoch unbeachtet und war fast unbekannt. Coupier, welcher in seiner Anstalt verschiedene Kohlenwasserstoffe aus Steinkohlentheer darstellt, gelang es mittelst eines eigenthümlich construirten Apparates das Benzin, Toluidin, Xylen u. s. f. von einander zu trennen, und in einem Zustande der Reinheit darzustellen, der fast gar nichts zu wünschen übrig lässt. — Das so dargestellte Toluidin wird ohne Anilin in einen rothen Farbstoff übergeführt. Man erhitzt ein Gemisch von 100 Theilen Toluidin und 160 Theilen Arsensäure (75 %), 35 Theilen Chlorwasserstoffsäure durch 3 bis 4 Stunden auf + 150—160° C. Die Umsetzung geschieht unter gleichen Umständen wie aus Anilin. Ein Gemisch von 67 Theilen krystallisirtem Toluidin, 95 Theilen Nitrotoluidin, 65 Theilen Chlorwasserstoffsäure und 7 Theilen Eisenchlorür drei Stunden lang auf 190° C. erhitzt, giebt ebenfalls gute Resultate.

Man kann ferner, nach Angaben Broomann's, einen rothen Farbstoff darstellen, indem man Toluidin oder Cumidin mit wasserfreiem Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid oder Kupferchlorür zum Sieden erhitzt. Nachdem dies einige Minuten lang gedauert hat, wird die Mischung roth. Man kocht sie dann mit Wasser und filtrirt heiss, worauf die Flüssigkeit zum Rothfärben geeignet ist. Der rothe Farbstoff kann aber auch durch Zusatz von kohlensaurem Alkali oder einer kohlensauren Erde oder durch Zusatz eines phosphorsauren, essigsauren Salzes niedergeschlagen werden. Broomann nahm ferner in England ein Patent auf ein Verfahren der Erzeugung eines rothen Farbstoffes aus Toluidin, Cumidin

oder Xylidin durch Erhitzen dieser Stoffe mit schwefelsaurem Zinn- oder Quecksilberoxyd, Zinnfluorid, Quecksilberfluorid, salpetersaurem Uranoxyd, Quecksilberbromid, Zinnbromid. Man wendet den einen oder anderen dieser Stoffe an, und zwar am besten im Verhältniss von 3 Theilen auf 4 Theile Toluidin u. s. w. Aus dem Produkt stellt man durch Vermischen mit kochendem Wasser das Färbebad her, in welchem die Farbstoffe in gewöhnlicher Weise gefärbt werden. Wenn eine concentrirte Lösung nöthig ist, behandelt man die Masse mit Alkohol, Holzgeist oder Essigsäure. Die Farbe wird auf Seide und Wolle ohne Mordant oder mit den gewöhnlichen Mordants, Mineralsäuren ausgenommen, fixirt; um sie auf Baumwolle fixiren zu können, muss man diese zuvor albuminiren oder mit Oelbeize, wie für Türkischroth, präpariren.

Unter gleichen Umständen erhält man aus Xylidin ebenfalls rothe Farben, doch sind die Nüancen aus Xylidin mehr violetstichig, wie die aus Toluidin hergestellten.

Das Interesse, welches diese Thatsache hervorbringt, ist gross.

Das von Coupier dargestellte Toluidin ist von einer Reinheit, die nichts zu wünschen übrig lässt. Andererseits ist es kaum glaublich, dass das Toluidin während der Umsetzung CH_2 verlieren und in Anilin sich umwandeln sollte; möglich wäre es wohl, dann aber müsste in dem Umsetzungsprodukt Anilin zu finden sein. Das Pseudotoluidin siedet aber bei + 198° C. und die ersten Tropfen, welche überdestilliren, geben mit Chlorkalk die charakteristische Färbung des Anilins nicht. Dieses Alkaloid ist fest und krystallisirt, während Coupier's Toluidin flüssig ist und bleibt, auch besitzt es folgende Eigenschaften: Wird dasselbe mit wenig Wasser eine gewisse Zeit umgerührt, so sieht man wie es sich zusammenzieht und zum Theil in einen Brei von krystallinischem Toluidin übergeht, während ein kleiner Theil des unkrystallisirten Oeles zwischen den einzelnen Krystallen hängen bleibt. Dieses Oel nochmals destillirt und mit Wasser, wie vorerwähnt, behandelt, wird krystallinisch. Dasselbe darf mit Anilin nicht verwechselt werden, mit dem es weder in seinen

physikalischen noch chemischen Eigenschaften eine Aehnlichkeit besitzt. Der Siedepunkt desselben liegt genau bei + 197° C.

Die elementare Zusammensetzung entspricht der Formel des Toluidins; dieser Körper giebt ferner ein viel höheres Ausbringen an reinem Roth, als die günstigsten Mischungen von reinem Anilin und krystallisirtem Toluidin. Erkältet man flüssiges Toluidin unter den Gefrierpunkt und bringt dann einen Tropfen Wasser darauf, so wird die Masse zum Theile fest; das krystallisirte Toluidin scheidet sich ab, während die zurückbleibende Flüssigkeit noch den Siedepunkt und die Zusammensetzung des Toluidin besitzt, mit Arsensäure aber weniger Roth, nämlich 15% anstatt 45% ergiebt. Aus dieser Flüssigkeit hat nun Rosenstiehl die neue Base dargestellt. Man wandelt zu diesem Zwecke die Flüssigkeit zunächst in ein oxalsaures Salz um, das man dann mit alkoholfreiem Aether behandelt, wobei reines Toluidin ungelöst zurückbleibt, während ein in Aether, Alkohol und Wasser krystallisirbares oxalsaures Salz gelöst wird. Durch Natron zersetzt, liefert dieses Salz die in flüssiger Form auftretende neue Base. Ueber geschmolzenem Kali frisch rectificirt, ist dieselbe farblos, an der Luft färbt sie sich aber allmählig. Bei —20° C. ist sie noch flüssig; ihr Geruch erinnert an den des Toluidins, ihr spec. Gew. ist 1,0002, sie siedet unter einem Druck von 744 Millimeter bei 198° C. Die Analysen desselben führten zu der Formel $C_{14}H_9N$; der neue Körper ist also isomer mit Toluidin, weshalb ihn Rosenstiehl auch Pseudotoluidin benannte. Coupier's flüssiges Toluidin enthält etwa 36%, das käufliche Anilin sehr häufig über 20° von diesem Stoffe. Das Pseudotoluidin scheint weder mit dem Methylanilin, das bei 192° C. siedet, noch mit dem von Limpricht unter dem Namen Benzylamin beschriebenen Körper identisch zu sein, der bei 158° C. siedet. Für sich allein, wie auch in Verbindung mit krystallisirtem Toluidin, oder mit Anilin gemischt und mit Arsensäure behandelt, liefert das Pseudotoluidin eine reichliche Menge eines rothen Farbstoffes von gleicher Farbe wie das Fuchsin.

Ueberhaupt enthalten alle käuflichen Aniline neben dem Toluidin mehr oder weniger beträchtliche Mengen von Pseudo-

toluidin, welches letztere das Toluidin bei der Bildung von Roth vertreten kann und zwar in sehr günstiger Weise, sofern 2 Theile Pseudotoluidin und 1 Theil Anilin 50 Proc., 1 Theil Anilin und 2 Theile Toluidin nur 39 Proc. der verwendeten Alkaloide an Roth liefern, während 1 Theil Pseudotoluidin und 2 Theile Toluidin eine entsprechende Ausbeute von 25% geben.

A. Rosenstiehl hat in Verbindung mit C. Clemm eine Methode beschrieben, nach welcher Anilin neben Toluidin und Pseudotoluidin erkannt werden kann. Um Anilin neben Toluidin nachweisen zu können, löse man die zu prüfende Base — nur auf die Base, nicht aber auf deren Salze ist die Methode anwendbar — in Aether auf, füge das gleiche Volumen Wasser und dann tropfenweise Chlorkalklösung zu. Jeder Tropfen bringt in den wässerigen Flüssigkeiten eine braune Trübung hervor. Man fahre fort in dem Zusatze von Chlorkalklösung, bis die Intensität des Blau nicht mehr zunimmt. Für 1 Gramm Base sind beispielsweise die günstigsten Verhältnisse: 10 C.-C. Aether, 10 C.-C. Wasser und 5 C.-C. Chlorkalklösung von 1,055 spec. Gew. (= 8° B.) wie sie im Handel vorkommt. Ein auf diese Weise behandeltes Gemisch von 1 Gramm reinem krystallisirten Toluidin und 1 Milligramm (also $^1/_{10}$%) Anilin lieferte 20 C.-C. blaugefärbte wässerige Flüssigkeit. — Die Intensität der Färbung, durch eine Schicht von 22 Millimeter Dicke gesehen, entsprach der neunten Nüance der Chevreul'schen chromatischen Tonleiter des reinen Blau (Gamme chromatique de Chevreul, Bleu pur N. 9). Man kann nach diesem Verfahren die Menge des Anilins in Gemischen von Anilin und Toluidin annähernd quantitativ bestimmen, indem man so lange mit gemessenen Mengen von Wasser verdünnt, bis die Intensität des Blau einen gewissen als Basis der Vergleichung angenommenen Punkt erreicht hat.

Bei Anwendung von Pseudotoluidin anstatt Anilin wird das Wasser gelb, der Aether violet gefärbt, wenn man ganz wie oben gesagt worden, damit verfährt und den Aether abhebt und mit schwach saurem Wasser schüttelt. Diese Reaktion ist auch bei Gegenwart von wenig Pseudotoluidin

ganz charakteristisch. Das Toluidin giebt mit Chlorkalk keine charakteristischen Reaktionen. — Wird Anilin oder Pseudotoluidin in Schwefelsäurebihydrat ($SO_3 2HO$) gelöst und doppelt chromsaures Kali oder mangansaures Kali, oder chlorsaures Kali oder Chlorwasser oder Bleisuperoxyd oder Königswasser hinzugesetzt, so entsteht eine tiefblaue Färbung, Toluidin bleibt ungefärbt. Umgekehrt aber wird das in Salpetersäurebihydrat gelöste Toluidin blau, wenn der Sauerstoff aus hinzugesetzter Salpetersäure entwickelt wird. Wird ein Gemenge von Anilin und Toluidin in Schwefelsäurebihydrat gelöst (bei allen diesen Reaktionen ist die geringste Verdünnung mit Wasser zu vermeiden), in ein trockenes Reagensglas gebracht und 1 Tropfen concentrirter Salpetersäure zugesetzt, so entsteht eine zwischen Fuchsinroth und Blau liegende Farbe, je nach der Menge der einen oder der anderen Base. — Rosenstiehl hat die Empfindlichkeit der Chlorkalkprobe noch um ein sehr Bedeutendes erhöht, und Reaktionen erhalten in Anilinen, welche als völlig rein galten. Er stellt erst eine wässerige Anilinkalilösung her. 100 Gramm Wasser von 17° C. lösen 3,2 Gramm davon auf; 10 C.-C. dieser Lösung werden mit 10 C.-C. Chlornatron (erhalten durch Wechselzersetzung einer Chlorkalklösung von 7° B. und einer kalt gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron) gemischt. Das Verhältniss des Chlornatrons kann unbeschadet der Empfindlichkeit von dem einfachen zum doppelten variiren. Die vorübergehende Färbung Runge's macht sich sogleich bemerklich; man schüttelt nun mit 10 C.-C. Aether und trennt den ätherischen Auszug von der wässerigen Flüssigkeit, welche man beseitigt. Jener wird mit ein wenig Wasser gewaschen, die Waschwässer werden wiederum mit Aether geschüttelt und der davon getrennte Aether mit der Hauptportion vereinigt. Letztere endlich schüttelt man mit etwas angesäuertem Wasser. Wenn man reines Pseudotoluidin oder Anilin aus Indig hatte, so nimmt das angesäuerte Wasser die violetrothe Färbung des Pseudotoluidins an; mit gereinigtem Anilin beobachtet man aber keine charakteristische Färbung, d. h. der entstehende Farbstoff ist so gering, dass er durch die gleichzeitig abgeschiedener

braunen Substanzen und dem grünblauen Niederschlag, welcher aus Anilin entsteht, verdeckt wird. Diese angesäuerte wässerige Lösung wird nun zu wiederholten Malen mit kleinen Mengen Aether geschüttelt, welcher die braunen Substanzen auszieht. Man beseitigt ihn, macht die übrigbleibende wässerige Lösung durch einige Tropfen Kalilauge alkalisch und schüttelt abermals mit Aether, welcher den Farbstoff löst. Endlich beseitigt man den wässerigen Theil dieser Lösung, mischt den ätherischen Theil mit etwas angesäuertem Wasser und überlässt ihn der Ruhe. In den ersten Augenblicken beobachtet man keine Färbung; ein schwacher grünblauer Niederschlag erscheint und verbirgt die violetrothe Färbung des Pseudotoluidins, aber nach einigen Stunden erscheint letztere in ihrer vollen Schönheit.

Diese Thatsachen beweisen, dass Coupier's Toluidin kein Gemisch von Anilin und Toluidin ist, und dass das Roth, welches aus demselben erhalten wird, ein anderes ist als das Rosanilin, vielleicht ein höherer Homolog desselben. Wie dem auch sein mag, das Toluidinroth besitzt analoge Eigenschaften mit denen des Rosanilins. Es unterscheidet sich durch einen bläulichen Stich, wenn dasselbe auf die thierische oder pflanzliche Faser kommt, durch seine sehr gleichmässige Umsetzung in verschiedene Farbenderivate, besonders grün, durch seine viel grössere Intensität, durch seine grössere Löslichkeit im Wasser von dem Anilin. Die besonders charakterisirende Eigenschaft besteht jedoch darin, dass man eine grössere Ausbeute an Farbstoff erhält, als bei Anwendung von Anilin, und zwar erzielt man unter gleichen Umständen 40% krystallisirtes Toluidinroth, während Anilin blos 30% giebt. Die Ausbeute vermindert sich in dem Maasse, je mehr Anilin dem Toluidin zugesetzt wird.

Es zeigt sich aber auffallender Weise, dass das vorbemerkte Coupier'sche Toluolroth, welches aus möglichst anilinfreiem Toluidin bereitet ist, bei der Reduktion mittelst Jodwasserstoffsäure unter den Spaltungsprodukten Anilin liefert. Rosenstiehl hatte schon vor Jahren die Ansicht ausgesprochen, dass bei der Ueberführung des Toluidins oder eines Gemenges von Toluidin und Pseudotoluidin in Roth, Anilin, beziehungs-

weise Rosanilin sich bilde und zwar auf Kosten eines oder der beiden genannten Basen. Rosenstiehl hat aus möglichst reinem Pseudotoluidin durch Erhitzen mit Arsensäure ein Pseudotoluidinroth dargestellt und dasselbe wieder mit Jodwasserstoffsäure behandelt und dadurch nicht reines Pseudotoluidin regenerirt, sondern ein Gemenge von 24 Theilen Anilin, 3 Theilen Toluidin und 73 Theilen Pseudotoluidin. Damit ist nicht blos erwiesen, dass Pseudotoluidin für sich allein im Stande ist, Roth zu bilden, während man früher die Ansicht hatte, es verhalte sich wie das Anilin, welches für sich allein beim Erhitzen mit Arsensäure kein Roth giebt, sondern es ist auch direkt an dem Pseudotoluidin nachgewiesen, dass dasselbe bei der Ueberführung in Roth durch Ausscheidung von CH_2 theilweise in Anilin beziehungsweise Rosanilin verwandelt wird, dass somit die Spaltungsprodukte der isomeren Rosaniline ihren integrirenden und ziemlich constanten Anilingehalt des Rohmaterials der verschiedenen Fuchsinrothe, sondern wesentlich auch jener Umwandlung des Pseudotoluidins zu verdanken haben. Rosenstiehl hat übrigens schon früher nachgewiesen, dass alle käuflichen Aniline neben dem Toluidin beträchtliche Mengen von Pseudotoluidin enthalten, dass dieses Pseudotoluidin das Toluidin bei der Bildung von Roth vertreten kann und zwar, wie wir schon früher erwähnt, in sehr günstiger Weise. Die Produkte, welche durch Einwirkung von Arsensäure auf pseudotoluidinhaltiges Anilin oder Toluidin erhalten werden, stellen dem Rosanilin isomere Pseudorosaniline vor.

Rosenstiehl unterscheidet nun in seiner neuesten Arbeit drei solche Isomerien: eine, welche sich von 1 Mol. Anilin und 2 Mol. Toluidin; die zweite, die sich von 1 Mol. Anilin und 2 Mol. Pseudotoluidin; und eine dritte, welche sich von 1 Mol. Anilin, 1 Mol. Toluidin und 1 Mol. Pseudotoluidin ableitet. Letzteres Pseudorosanilin ist dasjenige, welches der Zusammensetzung der meisten Fuchsinsorten des Handels entspricht. In allen käuflichen Fuchsinen, welche mittelst Jodwasserstoffsäure reducirt werden, finden wir deshalb immer gleichzeitig Anilin, Toluidin und Pseudotoluidin. Die

Erklärung dafür liegt in der Thatsache, dass diese drei Basen schon in den Rohmaterialien für die Fuchsindarstellung sich immer zusammen vorfinden, und dass es nicht möglich ist, dieselben vollkommen von einander zu trennen.

Toluidingrün, blau, violet, ihre Bereitungsart, ihre Eigenschaften sind fast dieselben, wie die aus Anilin hergestellten gleichen Farbstoffe. Ausser Coupier bringen auch andere Fabriken das Toluidin in den Handel. So bringt die Anilinfabrik von Dalsace frères in Paris ein Anilin lourde spéciale in den Handel, welches zwischen + 198° und 200° C. siedet, also nur aus Toluidin und Pseudotoluidin besteht. Durch vergleichende Versuche von R. Bindschedler wurde constatirt, dass sich dieses käufliche Toluidin genau so verhält wie ein Gemenge von 70% Pseudotoluidin und 30% Toluidin. Eine Trennung der beiden Toluidine lässt sich auf folgende Weise bewerkstelligen: Man löst in 25 Liter kochendem Wasser 2 Ko. 500 Oxalsäure, setzt 6 Liter concentrirte Chlorwasserstoffsäure von 20° B. zu und giesst langsam 10 Ko. käufliches Toluidin ein, erhitzt nochmals zum Kochen, lässt unter beständigem Umrühren auf 60° C. erkalten und filtrirt rasch den krystallinischen Niederschlag ab. Der Niederschlag, gepresst und mit etwas Wasser gewaschen, giebt durch Zersetzen mit Natronlauge und Destillation krystallisirtes Toluidin (Schmelzpunkt + 45°). Zu dem erkalteten Filtrat setzt man unter Umrühren weitere 2 Ko. Oxalsäure, wodurch der krystallinische Niederschlag vermehrt wird; derselbe besteht aus einem Gemisch von oxalsaurem Toluidin und oxalsaurem Pseudotoluidin; als sehr toluidinreich dient er bei einer neuen Operation für Darstellung von Toluidin. Ist die Flüssigkeit vollständig erkaltet, so wird nach heftigem Umrühren eine Probe derselben filtrirt. Giebt diese auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Oxalsäurelösung beim Schütteln durchaus keine Abscheidung mehr, so wird die ganze Menge der Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat mit Natronlauge destillirt und das vom Wasser abgehobene obige Destillat rectificirt. Das so erhaltene technisch reine Pseudotoluidin kann Spuren von Anilin und höchstens sehr geringe Mengen von Toluidin enthalten, da

selbst bei Acetylisirung grösserer Mengen keine Ausscheidung von Acetoluidin erfolgt. Das Verfahren kann auch bei Verarbeitung kleinerer Mengen, z. B. 200 Gramm Aniline lourde angewendet werden.

Was die Nitration des Toluols anbelangt, so wird selbe in gleicher Weise und in denselben Apparaten vorgenommen, wie solche bei der Nitrirung des Benzols in Verwendung stehen. Die Operation selbst erfordert jedoch eine besondere Umsicht und Uebung, je nachdem man mehr festes oder flüssiges Nitrotoluol als Resultat erhalten will. Im ersteren Falle empfiehlt Charles Girard die Anwendung der rauchenden Salpetersäure, welche gänzlich von Dämpfen der salpetrigen Säure befreit worden ist. Die Reaktion muss bei möglichst niedriger Temperatur geleitet werden. Will man dagegen mehr flüssiges Nitrotoluidin erhalten, so wendet man ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure und höhere Wärmegrade an. In welcher Weise immer auch verfahren worden ist, die Reduktion des Produktes erfolgt allemal mittelst Essigsäure und Eisen. Ein Theil des Toluidins wird mittelst Decantation gewonnen, der andere mittelst Dampf abgetrieben; das erhaltene Produkt wird rectificirt. Es handelt sich nun darum, das Toluidin von dem Pseudotoluidin zu scheiden. Zu diesem Zwecke wird das Destillat in einer eisernen Destillirblase unvollkommen mit verdünnter Schwefelsäure saturirt, eine kurze Zeit gekocht und hierauf mit Dampf abgetrieben. Das Pseudotoluidin destillirt über, während das Toluidinsulfat im Rückstande bleibt. Dieser wird durch ein Alkali zersetzt und giebt das krystallisirte Toluidin. Das Destillat, welches ausser Pseudotoluidin noch etwa 7—8% Toluidin enthält, wird nochmals unvollkommen mit verdünnter Schwefelsäure saturirt und wie früher behandelt. Durch das vorstehende, von de Laire und Vogt angegebene Verfahren, kann man sowohl Toluidin wie das Pseudotoluidin im höchsten Zustande der Reinheit erhalten, was besonders dann nöthig ist, wenn man aus dem Toluidin das Ditoluylamin (Dicresylamin) darstellen will, welches letztere mit Chlorkohlenstoff und Diphenylamin behandelt, einen blauen Farbstoff liefert, während bei Gegenwart von Pseudo-

toluidin sich unter gleichen Verhältnissen eine braune Farbe bildet.

A. W. Hofmann ist es gelungen, Anilin in Toluidin umzuwandeln. Die Salze des Methylanilins (die Versuche wurden mit dem Chlorhydrat und Jodhydrat angestellt) lassen sich stundenlang auf + 220° bis 230° C. erhitzen, ohne irgend welche Veränderung zu erleiden. Wird aber die Temperatur bis zum Schmelzpunkt des Bleies (+ 335° C.) gesteigert, so verwandelt sich das Methylanilin in Toluidin. Es ist für diesen Zweck nicht nöthig, das Methylanilin im reinen Zustand darzustellen. Erhitzt man ein Gemenge von 1 Molekül reinem Anilinchlorhydrat mit 1 Molekül Methylalkohol mehrere Stunden lang unter Druck auf + 230° bis 250° C., so erhält man eine gelbe durchsichtige Harzmasse von Honigconsistenz, welche ihrer Hauptmasse nach aus salzsaurem Methylanilin besteht. Einen Tag lang auf + 350° C. erhitzt, hat sich der Röhreninhalt vollständig verändert. An Stelle des durchsichtigen, zähflüssigen Harzes ist eine feste, schön krystallinische Masse getreten, das secundäre Salz hat sich in primäres verwandelt. Die Krystallmasse löst sich im Wasser fast ohne Rückstand; auf Zusatz von Alkali steigt die Base als braunes Oel auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Wird die Oelschicht von der Salzlösung abgenommen und im Wasserdampfstrom destillirt, so geht ein farbloses Liquidum über, welches in der Vorlage alsbald zu einer blendend weissen Masse von Toluidin erstarrt. In dieser Reaktion entstehen nur wenig Nebenprodukte. Das so erhaltene Toluidin zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 45° C.

Farbstoffe, welche vom Rosanilin abstammen.

Diese Farbstoffe sind sehr zahlreich. Das erste Substitutionsderivat des Rosanilins wurde von Ch. Lauth entdeckt, als er Aldehyd, bei Gegenwart einer Säure, auf das Rosanilin wirken

liess. Kurz darauf entdeckten Girard und de Laire das Violet impérial, hierauf das Bleu de Lyon, und zwar durch Ersetzen von einem oder mehreren Atomen Wasserstoff im Rosanilin durch Phenyl. Die weiteren Entdeckungen von Anilingrün, gelb und braun, sowie die Darstellung des Aethyl- und Methylrosanilins, geben eine ganze Serie von Farbstoffen.

Anilinviolet, welche vom Rosanilin abstammen. Aldehydviolet.

Dieses Produkt, von Ch. Lauth entdeckt, bildet sich, wenn man eine alkoholische Lösung von Anilinroth mit einer Mineralsäure und einem Aldehyd (Acetylhydrür, Benzoïlhydrür u. A.) behandelt. Sobald die Lösung eine blaue Farbe angenommen, wird der Säureüberschuss gesättigt, und hierauf filtrirt.

Dieses Violet ist im Wasser, Alkohol, Aether, Glycerin, Alkalien und Säuren löslich. Aus saurer Lösung wird es durch Alkalien ausgefällt. Mit Tannin bildet es unlösliche Verbindungen.

Dieses Violet färbt die Faser prachtvoll violet, rein, ohne jeden Nebenstich; ist aber, leider! äusserst unbeständig, und wird sich kaum für die Färberei verwenden lassen können.

Daunce nimmt, um die Farbe auf der Faser zu erhalten, Ausgang vom Leukanilin, er behandelt dasselbe bei Gegenwart einer Säure mit Aldehyd oder Acroleïn, färbt aus dieser Mischung und oxydirt durch eine Passage von Bichromat.

Durch die Wirkung des Aldehyds auf Rosanilin eliminiren sie das Wasser und treten an dessen Stelle.

Schiff studirte eingehend die Wirkung des Oenanthylaldehyds, welches er auf eine Lösung von Anilinacetat bei gewöhnlicher Temperatur wirken liess. Es bildete sich eine kupfergelbe krystallinische Masse, welche sich in Alkohol mit blauvioletter Farbe leicht löst. Aetzalkalien fällen aus dieser Lösung eine sechsatomige Base, das Oenanthyliden-Dirosanilin =

$$N_6 \left\{ \begin{matrix} 2(C_{20}H_{16})^{VI} \\ 3(C_7\,H_{14})'' \end{matrix} \right. = C_{61}H_{74}N_6$$

Diese Base bildet mit der Mehrzahl Säuren, selbst mit der Kohlensäure, Salze; das Oenanthyliden-Rosanilin besitzt die Formel:

$$C_{61}H_{74}N_6 . 2C_2H_4O_2; \text{ das Arseniat}$$
$$C_{61}H_{74}N_6 . AsH_3O_4.$$

Die Salze und die Base zersetzen sich schon bei + 40° bis 50 C., wie auch im Oenanthol.

Das Benzoëaldehyd wirkt weniger rasch auf das Rosanilin aber bei + 100° C. bildet sich ein violettes Produkt von der Zusammensetzung:

$$N_3\left\{\begin{array}{l}(C_{20}H_{16})^{VI}\\(C_7\ H_6\ )''\\H\end{array}\right. = C_{27}H_{23}N_3$$

Essigsaures Aldehyd verhält sich in analoger Weise wie die früheren und bildet ein Aethylidenrosanilin von der Formel:

$$N_3\left\{\begin{array}{l}2C_{20}H_{16}\\3C_2\ H_4\end{array}\right. + 3H_2O$$

welches die Grundlage zur Darstellung des Anilingrün giebt.

Die Triamine

$$C_{20}H_{16} . C_7H_6\ . H . N_3$$
$$C_{20}H_{16} . C_7H_{14} . H . N_3$$
$$C_{20}H_{16} . C_5H_{10} . H . N_3.$$

können als Salze erhalten werden durch Einwirkung der entsprechenden Aldehyde auf eine Lösung von Acetat oder Chlorhydrat des Rosanilins, welche schweflige Säure enthält.

Der typische Wasserstoff dieser Basen kann durch Aethyl ersetzt werden.

Violet impérial.

Bereits im Jahre 1861 waren durch Girard und de Laire unter der Bezeichnung Violet impérial und Bleu de Lyon violette und blaue Farbstoffe bekannt geworden, welche der Einwirkung des Anilins auf Rosanilin ihre Entstehung verdanken.

Fabrikmässig wird das Violet impérial dargestellt durch Erhitzen einer Mischung von 1 Theil Rosanilinchlor-

hydrat und 3 Theilen reinem Anilin in einer Retorte, welche mit einer Kühlschlange in Verbindung steht, auf + 160° C. Nach etwa 4 Stunden wird die Schmelze vom Feuer entfernt und mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gekocht, welche das unzersetzte Anilin und Rosanilinchlorhydrat löst. Der unlösliche Rückstand bildet das Violet impérial, welches sich im Alkohol, Holzgeist und Essigsäure mit violetrother Farbe löst. Um mit demselben färben zu können, löst man dasselbe in Alkohol auf. Clavel benutzt als Lösungsmittel Schwefelsäure; Gaultier de Claubry Seifenwurzelabkochung; Gaudit eine Mischung von Benzin und Alkohol.

Zur Herstellung eines schönen rothstichigen Violets giebt Reimann Notizen, wie folgt:

Man vermischt in einem kleinen Destillationskessel, der einem Fuchsinapparate ähnlich ist, 100 Theile Fuchsin, 100 Theile Anilinöl, 25 Theile essigsaures Natron und erhitzt im Oelbade auf + 170° bis 180° C. so lange, bis die gewünschte Nüance erreicht ist. Es wird öfters umgerührt und überzeugt man sich durch häufiges Probenehmen von dem Gange der Operation. Man braucht hier übrigens zuerst nicht so vorsichtig zu sein, wie bei der Fuchsinschmelze. Es ist aber sehr anzurathen die Temperatur von + 180° C. konstant zu erhalten, weil sonst die Operationsdauer ungünstig variirt. Das Probenehmen geschieht so, dass eine kleine herausgenommene Menge der Schmelze in einem Reagensgläschen mit Spiritus behandelt wird. — Wenn auch die Umwandlung im Anfange langsam vor sich geht, so wird sie doch gewöhnlich zu Ende so schnell, dass man die gewünschte rothe Nüance leicht überschreiten kann. Das während der ganzen Operation überdestillirende Anilinöl wird gesammelt und wieder verwendet. Nach der Beendigung des Prozesses hat man im Kessel eine mehr oder weniger dickflüssige Masse, welche aus freiem Anilin und sonstigem Rothviolet besteht. Zur Entfernung des Anilins wird die aus dem Kessel schnell ausgeschöpfte Masse unter Erwärmen mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt, die alles Anilin und zu gleicher Zeit überflüssiges essigsaures Natron fortnimmt. Man trennt alsdann die untenstehende Flüssigkeit

von dem dickflüssigen Violet, lässt die Farbe erkalten und bringt sie gemalen in den Handel.

So dargestellt, ist das Violet (Violet amaranth) ein körniges, broncefarbenes Pulver, dessen Ansehen an das des Fuchsins und an das kupferartige des Blau zu gleicher Zeit erinnert. In wie weit es sich zur einen oder zur anderen Farbe neigt, hängt von der Nüance des Violets ab.

Die Darstellung der blaueren Nüancen, Violet Victoria und Violet Parme, unterscheidet sich von der des vorigen nur durch eine längere Dauer der Operation. Bei Violet Parme, dem eigentlichen Blauviolet, giebt man zur Beschleunigung des Processes etwas von den Zusätzen bei, welche beim Blau dazu dienen, die Nüancen möglichst frei von Roth zu machen.

Der Gewinn an Violet, auf das angewandte Fuchsin zurückgeführt, schwankt zwischen 100—120%, vorausgesetzt, dass die Reaktion ganz normal verlaufen ist, denn sonst sind die Ergebnisse geringer. Die kleinste Ausbeute giebt natürlich das röthliche Violet (Violet amaranthe), einmal wegen der geringen Aufnahme von Phenyl, dann aber auch, weil es mehr oder weniger unverändertes Fuchsin enthält, welches ausgezogen werden muss.

Alle Violette, welche auf die oben angegebene Weise dargestellt wurden, sind im Wasser unlöslich. Dagegen werden sie von Alkohol, Holzgeist, Aceton, Essigsäure, wie bei höherer Temperatur von Glycerin von 1,2 spec. Gew. gelöst. Aus allen diesen Lösungen werden die Farbstoffe durch kohlensaure Alkalien, Sulfate, Acetate, Nitrate, Hydrochlorate mehr oder weniger vollständig gefällt.

Ein Violet soluble lässt sich zwar ganz entsprechend dem Bleu soluble herstellen, die Farbe leidet aber noch mehr als beim Blau, und hat daher das Violet soluble nur spärliche Verwendung gefunden.

J. Levinstein erzeugt Anilinviolet durch Vermischen von Rosanilin und Valeriansäure zu gleichen Theilen und durch Erhitzen auf + 160° bis 210° C.

A. L. Guétat wurde in England zur Gewinnung von

Anilinviolet und Blau ein Verfahren patentirt, wonach dem Anilin Benzoësäure oder eine andere Substanz zugesetzt wird. Zur Mischung bedient man sich einer Mineralsäure, die sich mit dem Anilin verbindet. Die Sache ist dunkel gehalten und bietet jedenfalls nichts Bemerkenswerthes dar.

De Laire, Girard und Chapoteaut haben die bei der Fabrikation des Fuchsins abfallenden Rückstände (Harze) zur Darstellung eines violetten Farbstoffes benutzt. Sie haben durch Einwirkung reducirender Mittel auf reines Anilin einen violetten Farbstoff — Violanilin — erhalten; auf reines Toluidin einen gelben Farbstoff — Chrysotoluidin. War das angewandte Anilin nicht ganz toluidinfrei, so bildete sich gleichzeitig etwas Rosanilin und eine neue Base das Mauvanilin. Das letztere soll besonders schön violet färben. Es entsteht nach der Gleichung

$$2C_6H_7N + C_7H_9N = C_{19}H_{17}N_3 + 6H$$

Anilin Toluidin = Mauvanilin Wasserstoff.

Stellen wir die Formeln der Farbstoffe zusammen,

Violanilin	=	$C_{18}H_{15}N_3$
Mauvanilin	=	$C_{19}H_{17}N_3$
Rosanilin	=	$C_{20}H_{19}N_3$
Chrysotoluidin	=	$C_{21}H_{21}N_3$

so zeigt sich, dass eine Regelmässigkeit insofern herrscht, als die Differenz stets CH_2 beträgt.

In den Rückständen von der Fabrikation der Rosanilinsalze wurde Mauvanilin von den Entdeckern wirklich nachgewiesen. Nach ihrer Ansicht rührt die sehr violette Nüance, welche das käufliche Anilinroth zuweilen zeigt, von einem Gehalt an dieser Base her, während andererseits die gelbe Nüance der käuflichen Rosanilinsalze von einem Gehalt an Chrysotoluidin bedingt wird.

Girard und de Laire haben auch wirklich aus dem Mauvanilin einen violetten und blauvioletten Farbstoff dargestellt, indem sie einen Theil eines Mauvanilinsalzes, z. B. Mauvanilinchlorhydrat, 10 Theile Methyl- oder Aethylalkohol und 2 Theile Jodmethyl- oder -Aethylalkohol $^1/_2$ Stunden lang in einem Destillirapparat erwärmten, wobei der überdestillirte

Theil von Zeit zu Zeit zurückgegeben wurde, hierauf setzten sie 1 Theil Aetzkali oder Aetznatron zu und erwärmten, nachdem alles gut zusammengemischt worden war, noch 3 bis 4 Stunden lang auf einer geeigneten Temperatur. Das Produkt wird durch eine wiederholte Behandlung mit Aetznatron und Säuren gereinigt, und man kann zuletzt den Farbstoff als Chlorhydrat oder essigsaures Salz durch Abdampfen im trockenen Zustande darstellen. Wendet man ein grösseres Verhältniss von Jodmethyl- oder -Aethylalkohol an, so nimmt der Farbstoff eine mehr blaue Farbe an.

Nach einer zweiten Methode erhitzen sie 1 Theil eines organischen Mauvanilinsalzes mit 2 Theilen Anilin oder Toluidin auf 185 bis 195° C. Hört die dabei stattfindende Ammoniakentwickelung auf, so löst man das rohe Produkt in Salzsäure und fällt den Farbstoff durch Zusatz von kochendem Wasser, in welchem das überschüssige Anilin und Mauvanilin gelöst bleibt. Um den auf diese Weise erhaltenen blauvioletten Farbstoff in reines Blau überzuführen, löst man denselben im Anilin, setzt Alkohol hinzu, filtrirt und bringt zum Filtrat einen Ueberschuss einer starken Säure. Der entstandene Niederschlag ist das reine Blau, welches man sammelt und trocknet.

Nach Hofmann sind Violet impérial und Bleu de Lyon phenylirte Rosaniline, bei deren Bildung das Anilin einfach als Substitutionsmittel wirkt. Der Process verläuft nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{19}N_3 + C_6H_5 . H_2N = C_{20}H_{18}(C_6H_5)N_3 + H_3N$$
$$C_{20}H_{18}(C_6H_5)N_3 + C_6H_5 . H_2N = C_{20}H_{17}(C_6H_5)_2N_3 + H_3N$$
$$C_{20}H_{17}(C_6H_5)_2N_3 + C_6H_5 . H_2N = C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 + H_3N$$

Das Entweichen des Ammoniaks bei dem Processe der Blaubildung war bereits den Fabrikanten bekannt.

Das Violet impérial rouge correspondirt deutlich mit dem Monophenylrosanilin =

$$C_{26}H_{25}N_3O = C_{20}H_{18}(C_6H_5)N_3 + H_2NO$$

und es entsteht als erstes Produkt bei der Einwirkung von Anilin auf Rosanilin.

Durch weitere Einwirkung von Anilin auf die vorige Ver-

bindung oder auf Rosanilin bildet sich das Violet impérial bleu, das Diphenylrosanilin =

$$C_{32}H_{29}N_3O = C_{20}H_{17}(C_6H_5)_2N_3 + H_2O,$$

dessen Lösung eine schöne blauviolette Farbe besitzt.

Wir wollen hier noch zwei violette Farben anführen, die sich an das Violet impérial anschliessen, und zwar erhält man nach Monet ein solches wenn man eine Mischung von Fuchsin und Anilinblau bei + 70° C. schmilzt, hierauf mit 66° Schwefelsäure behandelt und schliesslich auf + 150° C. erhitzt. Sobald alles gelöst ist behandelt man die Lösung mit Wasser und neutralisirt mit Alkali. Nicholson erhitzt vorsichtig Anilinroth bei + 200° bis 250° C. Während der Reaktion entwickelt sich Ammoniak. Dieses sehr schöne und reine Anilinviolet löst sich leicht in Essigsäure und Alkohol. Bechamp lässt gewisse Oxydationsmittel (Jod, Brom, Chlor) auf eine wässerige Anilinlösung bei + 200° C. einwirken, während Delvaux Anilinchlorhydrat mit Sand gemischt erhitzt.

Aethylirte und methylirte Rosaniline.
Violet Hofmann.

Emil Kopp gebührt das Verdienst zuerst im Anilinroth die Wasserstoffatome entweder nur eines oder mehrere derselben durch ein oder mehrere Moleküle von Methyl, Aethyl oder Amyl ersetzt zu haben. Obwohl derselbe über die Art und Weise, in welcher dies geschah, keine näheren Mittheilungen machte, so hat er dennoch zuerst die Thatsachen in die Oeffentlichkeit gebracht, und darauf aufmerksam gemacht, dass, je grössere Anzahl Wasserstoffatome durch Alkoholradicale substituirt werden, die Verbindungen eine um so dunklere blaue Farbe annehmen.

Die aethylirten und methylirten Rosaniline gleichen sich fast in allen ihren Eigenschaften und werden unter dem Collectivnamen Violet Hofmann in den Handel gebracht.

Hofmann verwendet, nach der englischen Patentbeschreibung vom 22. März 1863, 1 Theil Rosanilin, 2 Theile

Jodäthyl, 2 Theile hochgrädigen Alkohol, welche Mischung in einem geschlossenen Gefäss drei bis vier Stunden bei + 100° C. erhitzt wird; dann lässt man abkühlen und löst die syrupartige Masse in Holzgeist oder Alkohol auf, welche alkoholische Lösung in derselben Weise wie diejenige der gewöhnlichen Anilinfarbstoffe angewandt wird. Will man aber das Jod, welches eine etwas kostspielige Substanz ist, wieder gewinnen, so muss man das Produkt entweder vor oder nach dem Auflösen in Alkohol mit einem Alkali kochen, wodurch man die Base der neuen Farbe in dem unlöslichen Antheil erhält, während das Jod als ein lösliches Jodid in der Flüssigkeit zurückbleibt. Man wäscht dann die Base, bis sie von allen Salzen befreit ist, löst sie mit Zusatz von Salzsäure in Alkohol auf und verwendet diese wässerige Lösung zum Färben und Drucken. Durch das beschriebene Verfahren wird ein neuer Farbstoff erzeugt, welcher Seide und Wolle prachtvoll violet, blauviolet oder rothviolet färbt. Anstatt des Aethyljodids könnte man auch die Jodide von Methyl, Amyl und Propylcapryl oder die Bromide von Aethyl, Methyl, Amyl und Propylcapryl anwenden, welche aber kostspieliger sind.

Am Besten verwendet man 1 Theil Rosanilin, 10 Theile Alkohol, 1 Theil Jodäthyl, und 1 Theil Kaliumhydrat.

Diese Base entsteht auch bei Einwirkung von Jodmethyl auf Rosanilin oder ein Rosanilinsalz in Gegenwart von Kaliumhydrat und Alkohol. Gewöhnlich erhitzt man ein Theil Rosanilin mit 8 Theilen Alkohol, 2 Theilen Jodmethyl und 1 Theil Kaliumhydrat.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf Rosanilin geht jedoch nur bei erhöhter Temperatur vor sich.

Im grösseren Maassstabe verfährt man bei der Darstellung nach zweierlei Verfahren, entweder man erhitzt die Mischung in Autoclaven, welche einen Druck von mindestens 15 Atmosphären auszuhalten vermögen, oder aber man verbindet den Apparat mit entsprechend eingerichtetem Rückflusskühler. Man lässt auf einanderwirken: 5 Theile Rosanilin, 8 Theile Alkohol, 8 Theile Jodmethyl. Der Alkohol kann durch Holzgeist, das Jodäthyl durch Jodmethyl ersetzt werden; die aus letzterem

erhaltenen Farbennüancen sind mehr rothstichig. Man erhitzt auf + 100° C. durch 8 bis 10 Stunden; nach dem Erkalten setzt man der dicklichen Masse Wasser zu und neutralisirt mit kohlensaurem Natron, damit das Aethylrosanilinhydrat zersetzt werde, wodurch das Jod frei und nachdem dasselbe gut ausgewaschen, wieder verwendet werden kann. Wünscht man ein blaustichiges Violet zu erhalten, so zieht man Jodäthyl vor; es ist aber in diesem Falle vortheilhafter, die Bereitung in der Art vorzunehmen, dass man nach und nach Jodäthyl und die zum Zersetzen nöthige Menge Soda zusetzt, bis man die gewünschte Nüance erzielt hat. Man erhält in dieser Weise ein Violet von grosser Schönheit und leichter Anwendbarkeit; es genügt, dasselbe blos in mit Essigsäure oder Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Alkohol zu lösen, um ein sofort anwendbares Färbebad zu besitzen.

Um wasserlösliches Violet Hofmann zu erhalten, genügt es, die Lösung vollständig mit einer kochenden Solution von kohlensaurem Natrium zu neutralisiren, hierauf die Base durch Zusatz jener Säure frei zu machen, deren Salz man eben haben will.

Duprey zersetzt das jodwasserstoffsaure Aethylrosanilin (Hofmann's Violet) durch überschüssige siedende Natronlauge und löst die so erhaltenen Basen in denjenigen Säuren, deren Salz man darstellen will. Die so erhaltene Verbindung ist in Wasser vollkommen löslich und lässt sich aus der Lösung durch Kochsalz oder Glaubersalz niederschlagen. Sie zeigt dann das metallische und goldgrüne Ansehen der meisten Anilinfarben.

Hugo Levinstein modificirte das Verfahren Hofmann's dahin, dass er 9 Theile Aethylnitrat, 32 Theile Rosanilin, 50 Theile Alkohol von 90% unter Druck bei + 100° C. erhitzt. Es scheint diese Modification nicht viel Vortheile für sich zu haben.

J. A. Wanklyn liess sich in England die Behandlung von Rosanilin mit Isopropyljodid — erhalten durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Glycerin — zur Darstellung von Violet patentiren. Es scheint damit wohl nur auf eine Um-

gehung von A. W. Hofmann's englischem Patent abgesehen zu sein, durch welches dieser sich „die Erzeugung neuer Farbstoffe durch die Wirkung der Jodverbindungen der Alkoholradicale auf Rosanilin" sicherte.

P. Holland digerirt das Rosanilin in einem geschlossenen Gefässe mit Jod- oder Bromkalium (Jod- oder Bromnatrium), Schwefelsäure und Holzgeist etwa 3 Stunden lang bei einer Temperatur von + 120° bis 130° C. Hierauf wird das Gemisch, dem eine kleine Menge Aetznatron ($^1/_2$ vom Gewichte des Jodids oder Bromids) zugesetzt ist, wieder erhitzt, doch jetzt nur auf + 100° C. Nach dem Abdestilliren des Holzgeistes wird der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, dann in Salzsäure oder Essigsäure gelöst und die Lösung zu einem Brei eingedampft. Das so erhaltene Violet ist im Wasser löslich.

A. Clavel stellt das sogenannte Nachtviolet, unter Ausschluss von Grün, in der Art her, dass er beim Erhitzen von Fuchsin mit Jodmethyl den Druck vermindert. Dies geschieht, indem er den Apparat mit einem Glasrohr versieht, in welchem das bei der Erhitzung überdestillirende Jodmethyl sich immer wieder verdichtet und in den Apparat zurückläuft. Man bringt das Fuchsin mit dem Natron in den Kessel und rührt die Masse unter Zusatz von Alkohol oder Holzgeist gleichförmig zusammen, setzt dann die Hälfte Jodmethyl hinzu, schliesst den Deckel und stellt die Verbindung mit den beiden Enden der Kühlschlange her; man erhitzt sechs Stunden, kühlt ab und bringt die zweite Hälfte des Jodmethyls hinzu und erhitzt wieder sechs Stunden. Nach dieser Zeit sperrt man durch einen Hahn zwischen Kühlschlange und zweitem Glasrohr ab und verschafft durch Drehen eines anderen Hahnes der Kühlschlange unten einen Abfluss. Beim Erhitzen destillirt nun sämmtliches Jodmethyl mit Holzgeist über und ist für eine folgende Operation aufzubewahren. Die Masse im Kessel wird herausgenommen und mit starker Natronlauge gekocht; diese nimmt alles Jod als Jodnatrium auf, wobei das Violet sich in einem Kuchen abscheidet; es ist unlöslich; um es in Wasser löslich zu machen, muss es mit Schwefelsäure verbunden werden; diese unlösliche Basis löse man in einer Mischung von Schwefel-

säure und Wasser auf und scheide das Violet durch Zusatz von etwas Sodalösung aus. Der Kuchen wird nun mit kaltem Wasser abgespült, in kochendem Wasser gelöst und die Farbe aus der filtrirten Lösung mit Kochsalz niedergeschlagen. — Getrocknet bildet die Farbe das im Wasser lösliche Nachtviolet des Handels, welches auch bei künstlicher Beleuchtung seine prachtvolle Farbe behält, was die anderen Violette nicht thun. Der Apparat besteht in einem gewöhnlichen Doppelkessel von Gusseisen, in dessen Umhüllung Dampf einströmt. Der Deckel hat zwei Oeffnungen für zwei starke Glasröhren, welche mit einer bleiernen Kühlschlange in Verbindung stehen. Die Verbindung ist der Art, dass die aus dem Apparat aufsteigenden Dämpfe in die bleierne Kühlschlange gelangen, in ihr abgekühlt werden und von da als Flüssigkeit in die zweite Glasröhre laufen, welche das Jodmethyl in regelmässigem Strahle in den Apparat zurückführt.

Wie bereits erwähnt, können 1, 2 bis 3 Atome Wasserstoffe des Rosanilins durch Alkoholradicale vertreten werden. Hofmann fand im Verlaufe seiner genialen und unvergleichlichen Arbeiten, dass das Trimethylrosanilin sich weiter mit Jodmethyl vereinige. Später wurde eine der so entstehenden Ammoniumbasen, das Dijodmethylat des Trimethylrosanilins, unter dem Namen Jodgrün im Grossen dargestellt, und bei der Untersuchung dieses Körpers ergab sich, dass das Trimethylrosanilin sich mit 1, 2 oder 3 Molekülen Jodmethyl vereinigen kann, gerade wie das Rosanilin sich mit 1 (2?) oder 3 Molekülen Säure zu Salzen verbindet.

Das Pikrat ist eines der beständigsten Salze dieser Base.

Das Endresultat der Einwirkung des Jodäthyl auf Rosanilin ist das Jodhydrat des Triäthylrosanilins. 3 Atome Wasserstoff des Rosanilins werden durch 3 Moleküle Jodäthyl (C_2H_5) vertreten.

$$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{16} \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3 + 3 \left.\begin{matrix} CH_5 \\ J \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_{20}H_{16} \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} N_3 . JH + 2HJ.$$

Wird die Aethylation vervielfältigt, so erhält man ein Jodäthylat des Triäthylrosanilins. Unter gewissen Umständen

erhält man grüne Farbstoffe, welche vielleicht höher methylirte Produkte sind.

W. H. Perkin hat sich ein eigenes Verfahren der Violetdarstellung patentiren lassen, welches vermuthlich den Dahlia's ähnliche Produkte liefert. Um ein blaustichiges Violet zu erzeugen, erhitzt Perkin 6 Theile Fuchsin, welche in 30 Theilen 90% Alkohol oder Holzgeist gelöst worden sind, mit 4 Theilen bromirtem Terpentinöl, in einem auf der Innenseite gut emaillirten schmiedeisernen Gefässe, welches mit einem luftdicht schliessenden Deckel verschraubt werden kann, durch 8 Stunden auf + 140° bis 150° C. Wird eine etwas röthlichere Farbe verlangt, so wird das Verhältniss des Rosanilins etwas vergrössert: 3 Theile Rosanilin, 2 Theile bromirtes Terpentinöl und 15 Theile Alkohol; bei blauerer Nüance wendet man mehr bromirtes Terpentinöl, als 1 Theil auf 1 Theil Rosanilin an. Zur Darstellung des bromirten Terpentinöls füllt man eine Flasche von 2½ Liter Fassungsraum halb voll Wasser und giesst dann Brom zu, bis der Boden etwa 20 Millimeter hoch damit bedeckt ist. Auf das Wasser wird eine dünne Schicht von 3—4 Millimeter Terpentinöl gegossen und dann die Flasche geschüttelt, anfangs vorsichtig, um eine zu heftige Einwirkung zu vermeiden. Ist alles Terpentinöl absorbirt, so wird eine neue Schicht aufgegossen und wie vorher verfahren; dies wird so lange wiederholt, bis alles Brom gebunden ist, was daran zu erkennen, dass dasselbe das Wasser nicht mehr färbt. Das bromirte Terpentinöl sinkt auf den Boden des Gefässes und wird, nachdem das Wasser abgegossen ist, säurefrei gewaschen, zuerst mit schwacher Kalilauge, dann mit Wasser, worauf es gebrauchsfähig ist.

Wanklyn erhitzt gleiche Gewichtstheile Rosanilin, Alkohol und Isopropyljodür in einem Autoclaven bei + 100° C. und erhält eine violette Farbe, die beim Kochen mit einem Alkali rein erhalten werden kann.

R. Lauth und Sieberg stellen Anilinviolet in verschiedenen Nüancen dadurch dar, dass sie 1 Theil Rosanilin oder Rosanilinsalz in einem Gemisch von 2 Theilen Alkohol

oder mit Holzgeist versetztem Alkohol und 2 Theilen Jod- oder Bromverbindungen des Aceton auflösen und das Ganze 4—5 Stunden in einem geschlossenen Gefäss auf 100—120° C. erhitzen. Die Farbe wird um so blauer, je länger die Erwärmung fortgesetzt wird. Statt der Jod- und Bromverbindungen des Aceton können auch dergleichen Verbindungen anderer Körper aus der Acetonreihe verwendet werden.

Ch. Lauth und Ed. Grimaux lassen bei + 100° C. auf Rosanilin oder ein Rosanilinsalz bei Gegenwart von Alkohol Benzylchlorür einwirken, wodurch ein violetter Farbstoff entsteht. Man verfährt dabei in der Weise, dass man in eine eiserne, im Wasserbade stehende, etwa 200 Liter fassende Blase, welche mit einem Rückflusskühler versehen ist, ein Gemisch aus 1 Theil Chlorbenzyl, 2 Theilen Methylanilinviolet, 2 Theilen Weingeist und etwas Soda auf 80° C. erwärmt. Die Reaktion beginnt, es entwickeln sich Alkoholdämpfe, welche, im Rückflusskühler condensirt, in die Blase zurückfallen. Nach 6—9 Stunden ist die Operation beendet, man lässt erkalten, neutralisirt das Rohprodukt genau mit Salzsäure, trägt alles in kochendes Wasser ein und trennt die harzigen Stoffe von dem in der Lösung befindlichen Violet mittelst Filtration. Der Farbstoff wird mittelst Kochsalz ausgefällt. Die Mutterlaugen, welche ebenfalls etwas violetten Farbstoff enthalten, werden mit Kalk ausgefällt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst und daraus der Farbstoff mit Kochsalz niedergeschlagen.

Will man ein mehr blaustichiges Violet erhalten, so erhitzt man die Mischung in einem Autoclaven bei 80—100° C.

Den Namen „Dahlia" hat man allen denjenigen Violets gegeben, welche nach der von Hofmann entdeckten Reaction durch die Jodüre und Bromüre der Alkoholradikale auf Fuchsin erzeugt werden. Die beiden rötheren Nüancen werden auch oft unter der Bezeichnung „Primula" verkauft. — Das in der Technik vorzugsweise angewandte Verfahren zur Erzeugung dieser schönen Farben besteht ganz einfach darin, dass man in gusseisernen emaillirten Kesseln, deren Deckel fest aufgeschraubt und mit der nöthigen Kautschukdichtung versehen ist, die Erhitzung der beiden Substanzen vornimmt. Die Kessel sind

mit einem Manometer zur Beobachtung des Druckes und einem Thermometer für Regelung der Temperatur versehen. Man erhitzt durch kochendes Wasser oder Dampf.

Dahlia röthlich (Primula R) erhält man bei Anwendung eines Verhältnisses von 1 Theil Jodäthyl auf 3 Theile Fuchsin. Blauere Nüancen erhält man, wenn man längere Zeit erhitzt, doch tritt, sowie man über $^1/_2$ Theil Jodäthyl nimmt, Grünbildung ein, vorausgesetzt, dass unter Druck gearbeitet wird. Grünbildung wird vermieden, wenn man ohne Druck arbeitet; dann erhält man viel und gutes Violet, aber nur auf Kosten des Jodäthyls, wovon enorme Mengen 1 Ko. bis 1 Ko. 500 auf je 500 Gramm Fuchsin gebraucht werden.

Kommt die Masse aus dem Kessel, so wird sie mit Alkali gekocht, wodurch die Basis in unlöslichem Zustande erhalten wird, und das Jod, sich mit dem Alkali verbindend in Lösung übergeht. Man muss hierbei jedoch sehr vorsichtig verfahren, weil die Farbe des Produktes dabei leidet. Diese Laugen, sogenannte Jodlaugen, werden entweder direkt in den Handel gebracht, oder mit Zusatz von Schwefelsäure eingedampft. Da sie nur dem Jodgehalte nach bezahlt werden, nebenbei aber auch arsensaure, arseniksaure u. a. Alkalien enthalten, so ist eine genaue Bestimmung des Jodgehaltes von Wichtigkeit. R. Fresenius gibt dazu folgendes Verfahren an: Man verdampft 10 Gramm der Lauge, die man mit 2 Gramm concentrirter Kalilauge versetzt hat, in einer Porcellan-, Eisen- oder Silberschale zur Trockne und glüht den Rückstand längere Zeit schwach, bis die organischen Substanzen zerstört sind. Das Glühen muss wegen des auftretenden höchst giftigen Kakodyloxydes in einem geschlossenen Arbeitsraume geschehen. Der erkaltete Rückstand wird mit siedendem Wasser erschöpft, das Filtrat auf 250 C.-C. gebracht und in 20 C.-C. derselben das Jod bestimmt. Es geschieht dies so, dass man in einer Stöpselflasche durch Untersalpetersäure und Schwefelsäure das Jod frei macht, es durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff von der sauren Flüssigkeit trennt und den Schwefelkohlenstoff wiederholt mit Wasser schüttelt, bis das Waschwasser nicht

mehr sauer reagirt. Schliesslich titrirt man mit unterschwefligsaurem Natron.

Wasserlösliche Dahlias sind Verbindungen ihrer Basen mit Chlorwasserstoffsäuren.

Die Dahlias sind die schönsten Violets die man jetzt kennt, die damit gefärbten Zeuge sehen wirklich prachtvoll aus. Leider erlaubt der hohe Preis dieser Produkte in Anbetracht der geringen Färbelöhne nur die feinsten Zeuge damit zu färben, auch steht einer grösseren Verwendung der Mangel der Echtheit hindernd im Wege. Es heisst wenigstens, dass die Dahliafarben weniger ächt wären, als das gewöhnliche Anilinviolet. Die verschiedensten Abstufungen von Dahlia kommen im Handel vor, von der bläulichsten bis zur röthlichsten Nüance. Das Dahlia muss ebenfalls im Alkohol gelöst werden, und zwar genügen bei + 75° C. 10 Theile zu seiner Lösung.

Wir wollen hier einen Auszug über diesen Gegenstand aus dem sehr interessanten Berichte anfügen, welchen Emil Kopp über Gruppe III der wiener Weltausstellung veröffentlichte: Das zur Darstellung von Methylviolet und Methylgrün nöthige Dimethylanilin wird im grossartigen Maassstabe, durch die Reaction von wasserfreiem salzsauren Anilin auf reinen Holzgeist, dargestellt. Ein Gemenge von Chlorammonium, Anilin und Holzgeist wird nicht mehr angewendet, weil dabei der Druck auf den Digestor manchmal bis auf 100 Atmosphären stieg. Bei der erstgenannten Mischung von 100 Theilen Anilinchlorhydrat mit 60—80 Theilen Holzgeist kann die Reaction sicherer bei + 200° C. bewerkstelligt werden, und dabei übersteigt der Druck selten 30 Atmosphären. Bei der Operation muss die Erwärmung sorgfältig geleitet und dabei stets das Manometer beobachtet werden, denn bei einem gewissen Zeitpunkte, im Augenblicke wo die Methylirung stattfindet, steigt der Druck sehr rasch. Man muss dann das Feuer sogleich entfernen und manchmal selbst den Digestor abkühlen. Wenn der Druck sich vermindert hat, wird wieder gefeuert um die Temperatur von + 200° C. zu erreichen. Nach vier bis fünf Stunden ist die Operation beendigt. Das so erhaltene Produkt

enthält nun kein freies Anilin mehr, wenig Monomethylanilin (welches ein viel zu röthliches Violet liefert), sehr viel Dimethylanilin und eine beträchtliche Menge von salzsaurem Trimethylanilin, welches bei der Destillation sich in Chlormethyläther und in Dimethylanilin umsetzt. Bei der Rectification des Dimethylanilin wird alles benutzt, was zwischen + 190° bis 210° C. übergeht. Um das Dimethylanilin in Violet zu verwandeln, verfährt man ungefähr auf folgende Art: Man versetzt 2 Theile Dimethylanilin mit 2 Theilen eines Kupfersalzes (Sulfat, Nitrat oder Chlorid), welchen man einen Theil chlorsaures Kali (was aber nicht unumgänglich nothwendig ist) zumischen kann. Um die Oxydation zu befördern, wird die Mischung in 100 Theilen reinem quartzigen, nicht kalkhaltigen Sandes zerrührt, dann auf Porcellan- oder Steinguttellern (man kann auch emaillirte oder kupferne flache Gefässe anwenden), in wenig dicken Schichten ausgebreitet. Die Gefässe werden in einem mit feuchter Atmosphäre gefüllten und auf + 40 bis 70° C. erwärmten Heizkasten auf Fächern aufgestellt und deren Inhalt von Zeit zu Zeit umgerührt. Das Kupferchlorid wirkt von allen Kupfersalzen am energischesten; wird Kalichlorat angewandt, muss die Temperatur so niedrig als möglich gehalten werden, und soll + 50° C. nicht übersteigen. Nach und nach verliert sich das ölige, von Dimethylanilin herrührende Ansehen der Mischung und der Sand nimmt eine immer tiefere bronceähnliche, metallisch glänzende Farbe an. Nach Beendigung der Operation wird der Sand 2—3 Mal mit lauwarmem Wasser ausgewaschen, um die löslichen Salze zu entfernen. Durch Behandlung mit wässerigem Ammoniak können die unlöslichen Kupferverbindungen ausgezogen werden. Um nun den Farbstoff vom Sande zu trennen, erschöpft man diesen kochend entweder mit Salzsäure oder Weingeist. In diesem letzteren Falle werden die alkoholischen Lösungen abdestillirt, um den Weingeist wieder aufzufangen. Die salzsaure Lösung wird mit kohlensaurem Natron oder Natronhydrat gesättigt, wodurch der violette Farbstoff gefällt und auf einem Filter gesammelt wird. Der alkoholische Rückstand oder der Rückstand der Filter werden jedenfalls mit Natronhydrat behandelt, um die farbige

Base in Freiheit zu setzen. Nachdem sie gut mit Wasser ausgewaschen wurde, behandelt man sie nun mit einer Säure (Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure) um das Methylviolet im Zustande eines wasserlöslichen Salzes zu erhalten. Das so bereitete Methyl- oder vielmehr Dimethylviolet hat trotz seiner prachtvollen, reinen Nüance für manche Anwendungen noch zu röthlichen Schein; es ist nicht bläulich genug. Trotz vieler Versuche, die veilchenblaue Nüance durch Abänderung in der Oxydationsmethode des Methyl- und Dimethylanilins zu erhalten, gelangte man nicht zum Ziele. Die gewünschte blaue Schattirung konnte zwar leicht erhalten werden, indem man im Methylviolet 1 oder 2 Aequivalente Wasserstoffe durch Alkoholradicale (Methyl, Aethyl) ersetzte, was durch Behandlung mit Methyl- oder Aethyljodür gar nicht schwer zu bewerkstelligen war. Es war dies aber eine durchaus nicht wohlfeile Operation.

Chr. Lauth und Grimaux hatten die Einwirkung des Chlorbenzyls auf das Rosanilin studirt und dabei gefunden, dass sich dasselbe in ein im Alkohol lösliches aber im Wasser ganz unlösliches Violet von schöner Nüance verwandelt. Sich auf diesen Versuch stützend hatte Bardy die Idee, das Chlorbenzyl auf das Methylanilinviolet wirken zu lassen. Aber statt wie mit dem Rosanilin ein im Wasser unlösliches Violet zu erhalten, gelangte man auf diese Weise zu einem Veilchenblau, welches nicht nur wasserlöslich ist aber ausserdem eine Pracht, Reinheit und Glanz besitzt, die bis jetzt unübertroffen geblieben sind. Diese Benzylmethylviolette sind neue violette Farbstoffe, deren Schattirung auf der in ihnen enthaltenen Menge Benzyl beruht und welche die von den Färbern sehr geschätzte Eigenschaft besitzen, sich bei Gegenwart einer gewissen Menge Säuren auf den animalischen Fasern zu befestigen ohne dass ihr Glanz dadurch leidet. Besonders bei dem Färben der Wolle ist dieser Umstand von grossem Vortheile, weil der Zusatz von Säure zum Färbebad, der Wolle ein weicheres Anfühlen giebt, und zu gleicher Zeit eine viel gleichförmigere Fixation des Farbstoffes erlaubt. Da der Preis des Chlorbenzyls ein niedriger ist, hat seine Einführung in die Industrie der künstlichen Farbstoffe es möglich gemacht, die Veilchenblau-

farben zu verhältnissmässig niederen Preisen zu erzeugen und in den Handel zu bringen.

Was die Verwerthung der Rückstände des Jodviolets, welche bei der Bereitung von Hofmann's Violet, durch Einwirkung von Jodäthyl und Jodmethyl auf Rosanilin oder einer seiner Salze, entstehen, eine dunkel gefärbte Masse bilden, und unter dem Namen Hofmann's Gummi bekannt sind, anbelangt, so haben dieselben bisher keine technische Anwendung gefunden, sondern wurden als Abfall betrachtet. J. Spiller gewinnt aus dieser Masse durch destructive Destillation Methyl- oder Aethylanilin, jenachdem Methyl- oder Aethyljodid zur Darstellung des Violet verwendet war. Das rohe Destillat, das etwas Ammoniak und Wasser enthält, beträgt ungefähr die Hälfte des verarbeiteten Harzes. Durch Rectification wird das erste Destillat ganz rein erhalten, in welchem Zustande es bei + 200° bezüglich + 205° bis 210° C. siedet.

Anilinblau.

Zu Anfang des Jahres 1860 brachte das Haus Guinon, Marnas und Boult in Lyon einen schönen blauen Farbstoff unter dem Namen „Azulin“ in den Handel. Dieser schöne Stoff bildete den Anfang einer neuen Serie von blauen Farben, welche das Indigo und Indigocarmin sowie das Berlinerblau völlig entbehrlich machen. Die Darstellung des „Azulin“, welche bis vor nicht langer Zeit ein Geheimniss war, war ein Sporn mehr für den Entdeckungstrieb emsiger Chemiker.

Horaz Köchlin hatte z. B. eine blaue Auflösung mit alkalischen Reaktionen erhalten, indem er 1 Liter Anilin mit $1^1/_2$ Liter bis 2 Liter Salzsäure und 80 Gramm doppeltchromsaures Kalium bei der Siedehitze des Anilins behandelte, mit Kalkwasser neutralisirte und sodann filtrirte.

Chlorkalk, einer Auflösung von Anilin in einer concentrirten und überschüssigen Säure zugesetzt und hernach mit einem Alkali neutralisirt giebt gleichfalls zur Entstehung einer blauen Anilinfarbe Veranlassung. Bei Luftabschluss aufbewahrt, nimmt dieser Körper einen grünen Ton an, vermuthlich durch

Reduktion, da an der Luft das ursprüngliche Blau sich regenerirt. Durch eine Säure wird das Blau geröthet.

Als Fritzsche die mit Weingeist versetzte Lösung eines Anilinsalzes mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zusammenbrachte, bildete sich ein blauer Farbekörper. Das nöthige Verhältniss von Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali ist indess schwer zu treffen, und man fügt daher, nach Hofmann, besser zu in Salzsäure gelöstem Anilin einen Tropfen chloriger Säure, welche sogleich einen blauen Brei erzeugt. Der gewaschene Niederschlag wird durch Ammoniak oder Kalk unter Bildung von Salmiak oder Chlorkalk zersetzt. Wenn man eine Lösung von Anilin in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure zum Sieden bringt und nun viel chlorsaures Kali hineinwirft, so bildet sich Chloranil und ein rothes Harz, welches im Weingeist löslich ist und bei der Destillation erst noch etwas Chloranil, dann Chlorwasserstoffsäure und Trichlorphenylsäure liefert.

Lässt man, nach Béchamp, Chlor, Brom, Jod auf eine wässerige Lösung von Anilinchlorhydrat einwirken, so bildet sich gleichzeitig mit den, anfangs blauen, dann violetten, zuletzt schwarzen Verbindungen, welche hierbei entstehen, eine blaue Substanz und eine neue Base. Die letztere ist sehr interessant, denn sie ist im isolirten Zustande violet, fast unauflöslich im Wasser, und giebt Salze, deren Auflösungen ganz rein blau sind. Diese Auflösungen gehen durch Alkalien in roth über und wenn die Flüssigkeiten nicht sehr verdünnt sind, schlägt sich die Base neuerdings nieder. Die blauen Salze dieser Base können blau färben. Betreffs der Darstellung dieser Substanz dürfte zu bemerken sein, dass man Chlor solange durch Anilin streichen lasse, bis sich ein dunkelbraunes Produkt gebildet, dann die Masse in einem Gefäss bei allmähliger Temperatursteigerung bis + 180° bis 200° C. erhitzt, wobei sich das braune Produkt in einen blauen Farbstoff umwandelt.

Salpetersaures Anilin in wässeriger Lösung mit fein geriebenem chlorsaurem Kali gemischt, und mit einer energischen Säure (Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, Oxalsäure, Weinsäure) und zugleich mit ein wenig Zucker (um die Einwirkung zu mässigen) versetzt, lässt nach Verlauf von etwa 8 Stunden

einen reichlichen Niederschlag von dunkler Farbe fallen. Dieser von der Flüssigkeit getrennte Niederschlag wird anfangs mit reinem, später mit ammoniakalischem Wasser gewaschen, und ist dann rein blau. Behandelt man den Farbstoff mit Alkohol so löst dieser eine gewisse Menge eines violetten Farbstoffes auf. Der im Alkohol unlösliche Rückstand ist rein dunkelblau, er löst sich in kalter oder mässig erwärmter Schwefelsäure ebenfalls mit blauer Farbe; erhitzt man diese Lösung, so nimmt sie einen röthlichen Schein an, zersetzt sich jedoch bei fortgesetztem Kochen. Fügt man der Lösung in kalter Schwefelsäure Salpetersäure zu, so wird sie orangefarben und setzt bei Zusatz von Wasser einen braunen Niederschlag ab. Die Mutterlauge des dunkelfarbigen Niederschlages ist purpurroth, mit einem Stich ins Bräunliche; erhitzt man sie gelinde, aber ohne kochen zu lassen, so färbt sie sich dunkler und es scheidet sich eine harzige Masse ab; man sammelt dieselbe auf einem Filter und wäscht mit Wasser aus, worin sie unlöslich ist. Mit Alkohol behandelt, lässt sich diese Masse mit schmutzigcarmoisinrother Farbe in Lösung überführen.

Chr. Lauth überzeugte sich, dass die Eigenschaft des Anilinroths, durch geeignete reducirende Stoffe in Anilinviolet übergeführt zu werden, dem Aldehyd zukommt und danach das Anilinviolet folgendermaassen zu bereiten sei: Man macht eine Lösung von Anileïn [20 Gramm] (Fuchsin- oder irgend einem Anilinroth) in Schwefelsäure und setzt ihr eine kleine Menge reines Aldehyd zu; nach einstündiger Berührung neutralisirt man die Flüssigkeit mit reinem Natron und erhält dann ein ausserordentlich blaues Violet. Bei länger fortdauernder Berührung dieser Substanzen verschwindet die rothe Nüance völlig und wird durch ein sehr reines Blau ersetzt. Die Mutterlauge enthält eine beträchtliche Menge Ammoniak. Ebenso wirken die natürlichen Aldehyde: Rautenöl etc. Das so erhaltene Anilinblau hat folgende Eigenschaften: Es ist im Wasser, Alkohol, Essigsäure, sowie im Glycerin völlig löslich, welchen es eine blaue, in Violet stechende Farbe ertheilt; aus diesen Lösungen setzt es sich in Form glänzender, broncener Blättchen ab. Es löst sich mit gelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure, con-

centrirter Salzsäure, verdünnter Salpetersäure, überhaupt in allen Säuren auf, aus welchen Lösungen es durch Alkalien gefällt wird. In ätzenden und kohlensauren Alkalien ist es ebenfalls mit gelber Farbe löslich und wird aus diesen Lösungen durch Säuren gefällt. In wässeriger Kochsalzlösung ist es völlig unlöslich; aus seinen Lösungen im Wasser und sogar im Alkohol wird es durch Zusatz einer geringen Menge Gerbstoff gefällt, mit welchem es eine Verbindung eingeht. Bei + 200° C. wird das Anilinblau zerstört. Es ist für die Färberei und Zeugdruckerei ausgezeichnet geeignet und giebt auf Seide, Wolle und Baumwolle sehr lebhafte Nüancen, die leider! nicht sehr beständig sind.

Kopp fand es vortheilhafter, nicht ein Rosanilinsalz, sondern die Tannate des Rosanilins zu benutzen.

Schäffer und Gros-Renaud erhalten ein sehr schönes Blau, indem sie in einem Liter Wasser 50 Gramm weissen gepulverten Schellack, 18 Gramm Soda kochen lassen und der Lösung zusetzen 125 Gramm Fuchsin (Azaleïn), welche in 0,5 Liter Wasser und 0,5 Liter Alkohol vordem gelöst worden sind. Man lässt noch eine Stunde lang kochen, indem man das abgedampfte Wasser immer ersetzt und erhält in dieser Weise eine sehr intensive dunkelblaue Farbelösung, das Bleu de Mulhouse, deren Farbe an die von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak erinnert. Ueber die Haltbarkeit dieser Farbe ist nichts gesagt*).

Ménier gelang es einen blauen Farbstoff herzustellen indem er auf Benzol Salpetersäure, welche weder Untersalpetersäure noch Chlorwasserstoffsäure enthielt, wirken liess, das daraus erhaltene Nitrobenzol sodann in Anilin überführte und auf dieses Oxydationsmittel wirken liess.

Delvaux erhitzt Anilinchlorhydrat auf + 200° bis 250° C. in einem Autoclaven.

Coleman lässt Antimonchlorid auf Anilin reagiren.

Vohl erhitzt 20 Theile Zinkanilchlorhydrat mit 8 Theilen

---

*) In E. Kopp Examen des matières colorantes etc. wird jedoch angegeben, dass man mit 1 Liter Wasser, 100 Gramm Schellack, 30 Gramm krystallisirter Soda und 100 Gramm Azaleïnlösung, Violet de Mulhouse erhalte.

Mercuronitrat langsam, wo dann dasselbe bei 120° C. unter starker Wasserdampfentwickelung flüssig wird und bei 140° C. unter Entwickelung von Wasserdampf und scharfen sauren Dämpfen aufschäumt; es entweicht keine Spur von Salzsäure, das Gemenge nimmt eine grüne Farbe an. Bei 160° C. wird die Masse dunkelschwarzblau und es entweichen scharfriechende, ölig saure Dämpfe neben Wasser; bei 200° C. ist die Bildung der blauen Farbe beendigt, eine höhere Temperatur zerstört dieselbe. Die erkaltete und gepulverte Masse wird mit siedendem Wasser ausgezogen, wodurch Spuren von Fuchsin gelöst werden und aus dem getrockneten Rückstand lässt sich dann mit Alkohol der blaue Farbstoff ausziehen.

Das Chlorzinkanilin lässt sich direkt aus Nitrobenzol erhalten, wenn 12,3 Theile Nitrobenzol, 20 Theile granulirtes Zink, und 75 Theile Salzsäure von 1,17 spec. Gew. mit soviel 90% Weingeist, als zur Lösung des Nitrobenzols nöthig ist, in einem Kolben oder einer Retorte zusammengebracht werden. Das Gemisch erwärmt sich unter Wasserstoffentwickelung. Die Dämpfe leitet man in einen Kühlapparat, so dass die condensirten Dämpfe in das Gefäss zurückfliessen. Hat die Einwirkung nachgelassen, so erwärmt man im Wasserbade so lange auf 100° C., bis alles Zink gelöst ist und die Wasserstoffentwickelung aufgehört hat, setzt vorsichtig 14,5 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron zu, erhitzt, nachdem man noch 4 Theile 90% Weingeist hinzugegeben hat, zum Sieden und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt Chlorzinkanilin heraus, welches man abfiltrirt und presst. Zur vollständigen Reinigung löst man nochmals in 90% Weingeist und lässt krystallisiren. 12,3 Theile Anilin sollen 16 Theile Chlorzinkanilin geben, H. Vohl erhielt 15,2 Theile. Die direkte Darstellung von salzsaurem Chlorzinkanilin aus Nitrobenzol weicht von der obigen nur darin ab, dass nach Beendigung der Reaktion ein Ueberschuss von Salzsäure zugesetzt, der Alkohol abdestillirt und nun die Auflösung im Wasserbade zur Trockne abgedampft wird; der Zusatz von kohlensaurem Natron bleibt natürlich weg. Zur Darstellung von Farben kann die trockene Salzmasse angewendet werden; man reinigt das Salz durch Umkrystallisiren

aus Weingeist oder Wasser. Die Mutterlaugen können auch zur Darstellung dieses Salzes verwendet werden.

Die Analyse des Chlorzinkanilins ergab die Formel ZnCl, $C_{12}H_7N$.

Das Salz ist im Weingeist und Wasser leicht löslich, wird durch starke Salzsäure aus der wässerigen Lösung gefällt, enthält Krystallwasser, welches beim Erhitzen bis 105° C. vollständig entweicht, schmilzt stärker erhitzt und entwickelt Dämpfe von salzsaurem Anilin, während Chlorzink zurückbleibt, welches eine prächtig blauviolette Farbe annimmt. Das wasserfreie Salz hat die Formel (ZnCl, $C_{12}H_7N$) ClH, das wasserhaltige die Formel (ZnCl, $C_{12}H_7N$) ClH+7HO.

L. Schad behandelt ein Gemisch von 16 Theilen Rosanilin, 48 Theilen Anilin und 1 Theil schwefelsaures Chinin oder statt dessen schwefelsaures Chinolin, bei 180—185° C. Die fertige halbflüssige Masse wird in verdünnte Salzsäure gegossen, das niedergefallene Blau wird mit Wasser gekocht, in Weingeist gelöst und ist dann für die Verwendung in der Färberei fertig. Eine zweite Methode, ein Blau sowie ein Violet darzustellen, beruht darauf, dass das Aethylenviolet, welches sich L. Schad früher patentiren liess, mit Anilin oder dessen Homologen oder einem Gemisch beider, sowie mit essigsaurem Natron bis zur Erreichung der gewünschten Nüance auf etwa 150° C. erhitzt wird. Die besten Verhältnisse sind 2 Theile Aethylenviolet, 1 Theil essigsaures Natron und 6 Theile Anilin. Die fertige Masse wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen, der ausgefällte Farbstoff in Wasser gekocht und für den Gebrauch in der Färberei in Weingeist gelöst.

Ein mehr grünstichiges Blau erhält man aus 6 Theilen Anilin, 2 Theilen Violet Hofmann und 1 Theil essigsaurem Natron bei + 150° C.

Nach Reimann ist in der Praxis gebräuchlich eine Mischung von 5 Theilen Fuchsin, 15 Theilen Anilinöl und 5 Theilen essigsaurem Natron bei + 150° C. Hat die Farbe das blaueste Violet überschritten, so geht sie in rothstichiges Blau über. Diese Nüance ist jetzt wenig beliebt und wird im Allgemeinen nur auf Bestellung dargestellt. Erhitzt man

aber wieder, so kommt man bald an einen Punkt, wo die Farbe des Blau eine rein blaue wird. Jetzt hat man das sogenannte Reinblau oder Vollblau. Nunmehr nimmt, weiter erhitzt, die Farbe einen grünen Stich an, es bildet sich das sogenannte Bleu de Lyon, grünlich, — Anilinblau grünlich. Weiter erhitzt, geht das Anilinblau über, d. h. es nimmt einen grauen Stich an und verliert an Lebhaftigkeit. Man darf daher bis zu diesem Punkte nie erhitzen. — Die fertige Schmelze wird mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, um überschüssiges Anilin und gebildetes Roth fortzunehmen. Man wäscht mit reinem, heissem Wasser nach und entfernt dasselbe wieder. Man lässt erkalten und mahlt die spröde Masse. Das Blau stellt eine reine kupferglänzende Masse dar, oder es ist ein blaues Pulver. Ist letzteres der Fall, so wurde das Blau gelöst, nachher niedergeschlagen und getrocknet. Die Ausbeute variirt zwischen 125 und 133 % vom angewandten Anilinöl.

1 Theil fester Reginapurpur mit 2 Theilen Anilinöl gemischt und erhitzt, soll, nach C. E. Nicholson's Patent, ebenfalls ein gutes Blau liefern.

Louis Ferber & Sohn in Lyon stellen durch Erwärmen eines Gemisches von 20 Theilen Anilin, 20 Theilen Chinoleïn und 30 Theilen Jod einen blauen Farbstoff dar. Das Jod soll auch durch Chlor versetzt werden können. Wagner bemerkt hierzu mit Recht, warum die Erfinder anstatt des billigen Chlors denn überhaupt das theuere Jod anwenden. Im Handel findet sich dieses Blau nicht vor. Alle diese Verfahren werden im grösseren Maassstabe fast gar nicht ausgeführt, sondern das Anilinblau wird nach der von Girard und de Laire angegebenen Methode gewonnen.

Bleu de Lyon. — Bleu de Paris, Fuchsinblau.

Girard und de Laire erhalten dieses Blau dadurch, dass sie das bekannte Anilinroth, welches gewöhnlicher Weise gereinigt ist, mit ungefähr seinem gleichen Gewichte Anilin mischen. Dieses Gemisch wird 5—6 Stunden lang auf einer Temperatur von + 155—180° C., und zwar so nahe als möglich

an + 165° C. erhalten. Die Mischung nimmt eine violette Farbe an und wird dann mit einem Gemisch von Wasser und Salzsäure so lange gekocht, bis sie völlig gereinigt ist. Auf 1 Theil der violetten Mischung nimmt man 10—12 Theile Salzsäure und verdünnt dieselbe mit viel Wasser. Der dabei nicht umgewandelte Ueberschuss von Anilin und Anilinroth wird dadurch aufgelöst und es verbleibt ein violetter Rückstand. Derselbe ist vollständig löslich im Alkohol, Holzgeist, Essigsäure und kochendem Wasser, welches mit Essigsäure schwach angesäuert ist. Alle diese Lösungen sind direkt zum Violetfärben verwendbar. Um den blauen Farbstoff zu erhalten, wird die violette Masse mehrmals mit verdünnter Salzsäure (10 Theile gewöhnliche Salzsäure auf 100 Theile Wasser) gekocht und dann mit kochendem Wasser ausgewaschen. Dieses Auskochen wird fortgesetzt, bis der Farbstoff rein blau erscheint; er zeichnet sich durch schönen Kupferglanz aus.

Um diesen Farbstoff zum Färben benützen zu können, braucht man ihn nur in concentrirter Essigsäure, Alkohol oder Holzgeist zu lösen und dann zu verdünnen. Die Flüssigkeiten, welche durch Behandlung der violetten Masse mit Salzsäure und Wasser erhalten werden, enthalten salzsaures Anilin und Anilinroth; man fällt sie durch ein Alkali und gewinnt so das Anilin wieder, welches durch Destillation gereinigt werden kann.

Anstatt zuerst Anilinroth zu bereiten und dasselbe zu reinigen, kann man zur Gewinnung des blauen Farbstoffes auch das Anilin mit den Agentien behandeln, welche gewöhnlich benutzt werden, um dasselbe in Roth zu verwandeln, indem man jedoch dabei einen Ueberschuss von Anilin anwendet. Hierbei wird zuerst ein Theil des Anilins in Anilinroth übergeführt, wonach bei anhaltendem Erhitzen das vorhandene überflüssige Anilin den rothen Farbstoff in die violette Substanz überführt.

Nicht lange nach der Entdeckung des Bleu de Lyon durch Vorstehende, legten Persoz, de Luynes und Salvétat der Pariser Akademie der Wissenschaften eine Abhandlung vor, in der sie die Entdeckung eines neuen Anilinfarbstoffes, dem sie den Namen Bleu de Paris gaben, signalisiren. Sie

liessen 9 Gramm Zinnchlorid und 16 Gramm Anilin, 30 Stunden lang in einer verschlossenen Röhre auf + 180° C. erhitzen, und erhielten dadurch ein sehr lebhaftes, reines Blau, welches nur mit Wasser behandelt zu werden braucht um damit Wolle und Seide in den schönsten Nüancen zu färben. Zerbricht man die Röhre, in der die Reaktion bewerkstelligt wurde, so erhält man eine klebrige schwärzliche Masse, welche, mit kochendem Wasser ausgezogen, dasselbe dunkelblau färbt. Aus der filtrirten Lösung fällt Kochsalz die blaue Substanz, die auf einem Filter gesammelt wird. Die durchgehende Flüssigkeit besitzt eine grüne Farbe. Der Niederschlag wird im Wasser aufgelöst und abermals mit Kochsalz gefällt. Diese Operation wird zur vollständigen Absonderung der grünen Substanz mehreremale wiederholt und zum letzten Male mit einigen Tropfen Salzsäure gefällt. Die hierdurch in blauen Flocken abgeschiedene Substanz wurde anfangs mit angesäuertem, dann mit reinem Wasser gewaschen. Aus heissem Alkohol krystallisirt die Farbe beim Erkalten in prachtvoll blauen Nadeln, ähnlich wie die Krystalle des schwefelsauren Kupferoxydammoniaks. Dieses Blau widersteht den Säuren und wird durch schwache Alkalien gedunkelt. Concentrirte Alkalien verwandeln es in Violet. Schwefelsäure löst die Krystalle auf und färbt sich damit bernsteingelb, Wasser erzeugt in der Flüssigkeit eine prachtvolle blaue Färbung. Mit Alkohol vermischte Schwefelsäure löst die Krystalle mit schön blauer Farbe. Salpetersäure führt den blauen Farbstoff durch alle Zwischennüancen in Granatbraun über. Chromsäure fällt ihn ohne Veränderung aus der wässerigen Lösung. Schweflige Säure ist ohne Wirkung, Chlor zerstört den Farbstoff. — Aus der wässerigen Lösung wird er durch Alkalien, Säuren und Salze gefällt. Die Substanz ist in Wasser, Alkohol, Holzgeist und Essigsäure löslich, unlöslich im Aether und Schwefelkohlenstoff.

J. Wolff fand, dass das Endprodukt der Oxydation des Bleu de Paris mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure ein schön gelbfärbendes Pigment sei, welches er zum Unterschiede von den vielen anderen gelben Anilinfarbstoffen mit dem Namen Xanthalin bezeichnet. Im getrockneten Zustande ist es ein

braunes Pulver, welches sich in Wasser und Weingeist mit gelber Farbe löst. Beim Behandeln mit Zinnchlorür und Versetzen der Lösung mit Kochsalz und Salzsäure fällt ein prachtvoll grünes Pigment nieder, welches beim Trocknen einen schönen rothen metallischen Reflex annimmt.

Monnet und Dury modificirten das Girard'sche Verfahren in einer beträchtlichen Weise. Es fängt schon mit der Darstellung des Rosanilins, und zwar nach einer eigenthümlichen Methode mit Arsensäure, an.

Zu 60 Theilen Anilin setzen dieselben 20 Theile gewöhnlicher Essigsäure des Handels. Hierauf kochen sie 1 Theil Rosanilin mit 4 Theilen der vorstehenden Mischung 30 Minuten lang, während welcher Zeit sich das Anilinblau bildet.

Das Verfahren zur Darstellung von Anilinblau von H. Price besteht darin, Anilinsalze, z. B. essigsaures, baldriansaures, milchsaures, weinsteinsaures, kleesaures Anilin mit Fuchsin (Rosanilin) bei + 150 bis 190° C. so lange zu erhitzen, bis die reine, von Violet freie, blaue Färbung eingetreten ist. Bei Einhaltung nachstehender Verhältnisse sollen stets gute Resultate erhalten werden: Auf 3 Theile Anilin, welches in einem der oben erwähnten Anilinsalze enthalten ist, setzt man hinzu 1 Theil Fuchsin (Rosanilin), mischt gut durcheinander und erhält das Gemisch in einem geeigneten Gefäss zwischen + 150° bis 190° C., bis die gewünschte blaue Färbung der Mischung zu erkennen ist; man prüft hierauf, indem man von Zeit zu Zeit eine aus der geschmolzenen Masse herausgenommene Probe mit Alkohol oder einem sonstigen Lösungsmittel behandelt; ist die gewünschte blaue Färbung eingetreten, so entfernt man die geschmolzene Masse aus dem Gefässe und lässt sie erkalten; um sie zu reinigen, wird dieselbe mit Wasser oder mit Schwefelsäure und Wasser gewaschen; aus dem so gereinigten Rückstande kann das Anilinblau mittelst Alkohol extrahirt werden.

William wendet die Oelsäure an und zwar erhitzt er 1 Theil Rosanilin mit 4 Theilen Oelsäure und 4 Theilen Anilin auf 180 bis 200° C. Die Oelsäure wird später mit rectificirtem Steinöl oder Photogen entfernt.

Watson substituirt die Oelsäure durch Stearinsäure.

Bei Zusatz von 25% Benzoësäure auf das genommene Fuchsingewicht erhielt Bolley im Kleinen durchschnittlich 25% Mehrausbeute. Bolley's Beobachtung wird schon seit längerer Zeit technisch ausgenützt; hat sich auch in der Praxis die grosse Mehrausbeute von 25% nicht herausgestellt, so ist trotzdem durch die Anwendung der Benzoësäure die Bereitung des Anilinblau's viel vortheilhafter geworden.

Benzoësäure wird jetzt zweckmässig aus Hypursäure dargestellt. Versetzt man den Harn der Kühe oder Pferde mit Salzsäure, so scheidet sich je nach der Jahreszeit in mehr oder weniger grossen Mengen Hypursäure aus und diese, mit verdünnter Salzsäure erhitzt, spaltet sich in Leimsüss und Benzoësäure. Da das Glykokol zur Zeit noch keine technische Verwendung findet, so verfährt man gewöhnlich so: Man lässt den Harn faulen, wobei die Hippursäure in Benzoësäure übergeht. Letztere wird dann durch Umkrystallisiren und Sublimiren gereinigt. In letzterer Zeit wird jedoch die Benzoësäure vortheilhafter aus dem so wohlfeilen Naphtalin erzeugt. Man führt dieses in Phtalsäure, und die Phtalsäure dann in Benzoësäure über.

J. A. Schlumberger's Verfahren zur Darstellung reiner blauer Farbstoffe, welche sowohl bei künstlicher Beleuchtung wie beim Tageslicht einen reinen hellblauen Farbeton ohne einen Stich in's Violette geben, ist nachstehendes: 1 Theil Rosanilin, 3 Theile Anilin, $1^1/_2$ Theil Essigsäure werden zusammengemischt und der Mischung soviel kohlensaures oder Aetznatron hinzugesetzt, dass die Essigsäure neutralisirt wird; das Gemisch wird nun so lange auf + 180—210° C. erwärmt, bis das Ganze einen rein blauen Farbeton ohne röthlichen Schein angenommen hat, was man beobachtet, indem man die Mischung durch ein Glas betrachtet. Aus der so erhaltenen Farbestofflösung wird durch einen Zusatz von starker Salzsäure der blaue Farbstoff gefällt, man bringt das Ganze zum Sieden, wodurch sich der blaue Farbstoff ausscheidet, der nun mittelst eines Schaumlöffels abgenommen werden kann. Man wäscht ihn nun völlig aus, presst und trocknet denselben; zur Verwendung wird derselbe im trockenen Zustande entweder in Weingeist oder Holzgeist aufgelöst.

Der Farbstoffantheil, welcher noch in der starken Salzsäure gelöst bleibt, wird durch Zusatz von Wasser niedergeschlagen, und wie oben angegeben, behandelt; derselbe stellt ein Anilinblau zweiter Qualität dar, jedoch auch ohne einen violetten Farbeton.

Das Rosotoluidinblau will J. A. Schlumberger auf die Weise darstellen, dass er ein Gemisch von 10 Theilen Rosotoluidin, 40 Theilen Anilin und 2½ Theilen benzoësaures Natron genügend lange auf 180—200° C. erhitzt und dann das Produkt auf gewöhnliche Weise reinigt. Um Bleu limière darzustellen, muss man lange erhitzen, wie zur Darstellung des gewöhnlichen Blaues und das Produkt bei der Reinigung mit starken concentrirten Säuren behandeln.

Nach Passavant kann man der Mischung von Rosanilin und Anilin eine entsprechende Menge essigsaures Natrium statt Essigsäure zusetzen.

Nach Levinstein werden 3 Theile Anilinöl mit 1 Theil Anilinroth auf + 180° C. so lange erhitzt, bis das Roth in Violet verwandelt ist, was nach etwa 3—4 Stunden eingetreten ist. Alsdann fügt man ½ Theil essigsaures Kalium hinzu und steigert die Temperatur auf + 190° C., nach etwa 1½ Stunden ist alles Roth in Blau verwandelt; man erhitzt dann noch einige Minuten, überhaupt so lange, bis eine Probe auf Porcellan gestrichen, eine grünblaue Farbe zeigt. Dann giesst man die ganze Masse in Spiritus und entfernt das überschüssige Anilinöl durch Kochen in concentrirter Salzsäure; hierbei scheidet sich das Blau, Bleu de nuit, als compacte, broncefarbene Masse aus; die überstehende Salzsäure wird dann mit Wasser verdünnt, wobei ein Niederschlag von violetter Farbe, Bleu de Lyon, sich ausscheidet. Beide Blaue lösen sich nur in starkem Alkohol.

Ein ähnliches Verfahren ist jenes, welches sich O. Sachs in England patentiren liess. Nach diesem werden 2 Theile Anilinroth in 8 Theilen Anilinöl oder analogen Substanzen zu einem dicken Teige geschmolzen, worin nun ½ Theil gewöhnliche entwässerte Seife gelöst wird. Nach 1—2stündigem Erhitzen dieses Gemisches auf + 210—220° C. nimmt es eine rothviolette, dann eine blauviolette Färbung an, dann eine blaue

mit rother Nüance und endlich eine rein blaue. Ist die gewünschte Nüance eingetreten, so nimmt man vom Feuer und lässt erstarren. Man mahlt dann die Masse, mischt sie mit der gleichen Menge Benzin und erhitzt und wäscht mit kochendem Wasser, trocknet und mahlt.

Was die Darstellung grösserer Mengen von Anilinblau anbelangt, so verfährt man jetzt hauptsächlich in folgender Art: In einen emaillirten Destillirkessel, welcher mit einer Kühlschlange in Verbindung steht, werden eingetragen 10 Ko. krystallisirtes Rosanilinacetat, 30 Ko. Anilin von niedrigem Siedepunkte, 1 Ko. 500 Benzoësäure und 2 Ko. 200 Natronlauge 38° B. Man erhitzt die Mischung im Oelbade beiläufig 3 Stunden lang, indem man die Temperatur nach und nach auf + 180° bis 210° C. steigert. In der ersten Stunde nimmt die Mischung eine violette Farbe an, welche bei fortgesetzter Reaktion immer mehr nachdunkelt und schliesslich, zu Ende der dritten Stunde, schön blau wird. Man beurtheilt das Ende der Reaktion in der Art, dass man einen Tropfen der Lösung mit ein wenig Chlorwasserstoffsäure in eine Glasröhre bringt und die Färbung bei Kerzenlicht betrachtet; dieselbe muss rein blau, ohne jeden violetten Stich sein. In diesem Augenblick zieht man das Feuer unter dem Apparate aus, und lässt in denselben eine Mischung von 100 Liter Wasser und 30 Liter Chlorwasserstoffsäure einlaufen, kocht hierauf und filtrirt. Der im Wasser unlösliche blaue Farbstoff bleibt auf dem Filter zurück und wird sorgfältig ausgewaschen. Man erhält nach diesem Verfahren aus 10 Ko. angewendeten Rosanilinsalzes 12 Ko. gewöhnliches Blau, welches zum Färben und Drucken von Wolle und Wollwaaren verwendet werden kann.

Um ein lichtes Blau zu erhalten, behandelt man das vorbemerkte Produkt zwei- bis dreimal mit dem fünffachen Gewichte warmen Alkohols, welcher die mehr röthlichen Theile löst, während der Rückstand aus vollkommen reinem lichten Blau besteht. Der Alkohol wird abdestillirt und der Rückstand als violettes Blau verkauft.

Das sauere Wasser, welches man nach dem ersten Kochen der Schmelze erhält, enthält eine ziemlich grosse Menge Anilin-

chlorhydrat. Man neutralisirt dasselbe, dampft ein und versetzt die concentrirte Lösung mit einem Ueberschuss von Kalkhydrat, wodurch das Anilin frei wird. Man erhält so 30 bis 35% des angewendeten Anilins wieder.

Die verschiedenen Modificationen des Verfahrens, welche man mit der Zeit an diesem Verfahren machte, wurden wieder aufgegeben.

In manchen Fabriken zieht man jedoch statt Benzoësäure das Aethylbenzoat vor.

Das folgende Verfahren ist ebenfalls sehr empfehlenswerth und giebt ein ebenso ausgezeichnetes Blau wie ein schönes Violet.

Rosanilinchlorhydrat wird mit 30% seines Gewichtes essigsaurem Natrium versetzt und die Mischung bis zur Trockne eingedampft. Man erhitzt die Mischung auf + 175° C. und erhält diese Temperatur so lange, bis die Schmelze eine rein blaue Farbe angenommen hat. In diesem Augenblick zieht man die Schmelze aus dem Apparat und kocht dieselbe mit $1^{1}/_{2}$ Theil concentrirter Chlorwasserstoffsäure aus. Der unlösliche blaue Farbstoff schwimmt auf der Oberfläche der Lösung. Man sammelt denselben, wäscht sorgfältig aus und behandelt denselben mit dem Fünffachen seines Gewichtes 32° B. Natronlauge. Nachdem die Mischung 20 Minuten gekocht hat, setzt man derselben 15 Theile kochenden Wassers zu und filtrirt. Man erhält in dieser Weise einen blauen Farbstoff, welcher, um ihm die letzten Reste des Mono- und Diphenylrosanilins wegzunehmen, mit warmem Alkohol gewaschen wird. Der Rückstand wird schliesslich mit seinem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure, welche früher mit 10 Theilen Wasser verdünnt worden ist, behandelt, indem man die Lösung durch 20 Minuten kocht; hierauf wird filtrirt und das erhaltene Salz gewaschen.

Was die chlorwasserstoffsauren Waschwässer anbelangt, so versetzt man sie zuerst mit $1^{1}/_{8}$ Gewichte (vom rohen blauen Farbstoffe) Wasser, wodurch das Diphenylrosanilin (Violet impérial rouge) abgeschieden wird; hierauf setzt man der Flüssigkeit 23 Theile Wasser zu, welches das Monophenyl-

rosanilin (Violet impérial bleu) ausscheidet; die Waschwässer dieses zweiten Niederschlages, durch Kalkhydrat, dem man etwas Chlornatrium und Natriumacetat zusetzt, ausgefällt, geben noch eine beträchtliche Menge sehr reinen Rosanilinchlorhydrat.

Ein für den Fabrikanten sowohl wie für den Konsumenten unangenehmer Uebelstand ist die Unlöslichkeit des Blau im Wasser, da durch die Lösungsmittel, Alkohol oder Holzgeist, der Preis des Färbebades sich bedeutend erhöht. Man hat jedoch jetzt auch in dieser Hinsicht bedeutende Fortschritte gemacht, indem bei geeigneter Behandlung zur vollständigen Lösung nur wenig Sprit oder Holzgeist erforderlich ist. Es gelingt nämlich, bei Anwendung eines Weingeistes von 90 bis 95% Tralles, indem man die Farbe mit diesem Mittel bei einer Temperatur von + 37,5° C. eine Stunde lang digerirt, eine ungewöhnlich grosse Menge des Blau's zu lösen.

Nicholson gelang es, ein im Wasser völlig lösliches Anilinblau zu erhalten. Derselbe kocht das unlösliche Anilinblau mit verdünnter Schwefelsäure (125 Gramm Säure in 4,5 Liter Wasser) um alles Lösliche zu entfernen; der gut getrocknete Rückstand wird mit seinem vierfachen Gewichte 66° Schwefelsäure behandelt; das Blau löst sich in der Säure auf. Diese Lösung wird durch eine halbe Stunde bei + 150° C. erhitzt. Nach dieser Zeit setzt man der Lösung 4 Theile seines Gewichtes Wasser zu und filtrirt. Auf dem Filter bleibt das modificirte lösliche Blau zurück, welches rasch und vorsichtig ausgewaschen werden muss, da eine längere Einwirkung von Schwefelsäure dasselbe in die unlösliche Modification überführt. Da sich dasselbe im Wasser sehr leicht löst, so muss man beim Auswaschen sehr vorsichtig verfahren.

Bolley will das Anilinblau beinahe gänzlich in lösliches Blau (Bleu soluble) verwandelt haben durch allmähliges Eintragen von 1 Theil Anilinblau in 8 bis 10 Theile englische Schwefelsäure und lange dauerndes Anwärmen bei + 130° C., durch folgendes Eingiessen in eine grössere Menge Wasser, Filtriren, Abscheiden des blauen Farbstoffes aus der Lösung durch Sättigen der Säure mit Soda und Versetzen mit Kochsalz.

W. A. Gilbert vertheilt das Anilinblau in ungefähr 6 bis 8fachem Gewichte concentrirter Schwefelsäure und erhitzt 25 bis 30 Minuten lang auf + 130° bis 140° C. Dann ist das Blau in die im Wasser lösliche Modification übergegangen.

Nach Max Vogel ist es gleichgültig, ob man ein Gemisch von 1 Theil Bleu de Lyon und 5 Theile Schwefelsäure schnell auf + 150° C. erhitzt, dann erkalten lässt, oder es momentan bis auf + 130° C. bringt, oder längere Zeit auf dieser letzteren Temperatur erhält. In jedem Falle wird bei diesen Operationen mehr Farbstoff in Wasserblau verwandelt, als wenn man eine Stunde lang auf + 150° C. erhitzt. Die Löslichkeit im Wasser nimmt um so schneller ab, je länger dasselbe auf + 150° C. erhitzt wird. Der Grund der Erscheinung mag wohl darin liegen, dass bei der hohen Temperatur, die immer concentrirter werdende Schwefelsäure störend einwirkt; denn der vom Wasser gelassene Rückstand ist nicht mehr ganz im Alkohol löslich. Wenn man aber dasselbe Gemisch nur bis + 120° C. erwärmt, so verwandelt sich wenig oder gar nichts in Wasserblau um. Bei einer Concentration der angewandten Schwefelsäure von 66° beginnt also bei + 130° C. erst die eigentliche Reaktion. — Dagegen verwandeln 8 Theile rauchende Schwefelsäure, 1 Theil Blau, etwa 6 Stunden lang auf + 130° C. erhitzt, alles Blau in die lösliche Modification.

Nach Jacobsen wird die rauchende Schwefelsäure in der Praxis in folgender Weise angewendet: 1 Theil gut getrocknetes Bleu de Lyon, 4 bis 6 Theile rauchende Nordhäuser Schwefelsäure werden verrührt, die Masse allmählig auf + 120° bis 130° C. unter beständigem Rühren erwärmt und diese Temperatur solange eingehalten, bis die Masse als ein gleichmässiger, keine freien Körnchen von Anilinblau zeugender Syrup erscheint, und eine kleine Probe davon, in einer genügenden Menge Sodasolution zum Kochen erhitzt, sich möglichst völlig löst. Ist dies Letztere der Fall, so löst man das Ganze unter nochmaligem Erhitzen in einer grossen Menge Wasser, filtrirt und fällt das Bleu soluble durch Sättigen mit Soda. Der Farbstoff wird gesammelt, ausgepresst und getrocknet. Man erhält nach Hofmann stets eine grössere

Menge Bleu soluble, als Bleu de Lyon in Arbeit genommen wurde, weil das Anilinblau sich zum Bleu soluble verhält wie Indigo-Karmin zum Indigo, d. h. das Bleu soluble ist anilinblau schwefelsaures Natrium.

A. S. Leonhard löst das trockene Blau völlig im Alkohol und fällt es aus dieser Lösung, indem er es in eine hinreichende Menge kalten Wassers, oder in eine kalte Lösung irgend eines neutralen Salzes, Kochsalz, Glaubersalz, Chlorkalium u. s. w., oder in ätznatron-ammoniakhaltiges Wasser giesst. Die Flüssigkeit wird hierbei in fortwährender Bewegung erhalten und der gefällte Farbstoff auf einem Filter gut ausgewaschen. In diesem höchst fein vertheilten Zustande ist das Blau in schwach angesäuertem Wasser löslich.

Um die Anilinfarben in Wasser löslich zu machen, löst E. Zinsmann eine abgewogene Menge Leim (auf 500 Gramm Farbe circa 1 bis 3 Ko.) in gewöhnlicher Essigsäure von 7° bis 8° B., so dass eine syrupdicke Masse entsteht, versetzt dieselbe mit der vorher in feines Pulver verwandelten Anilinfarbe und arbeitet das Ganze auf einem Reibstein mit Läufer zu einer gleichartigen Masse zusammen. Der so erhaltene Brei wird in einen emaillirten Kessel gebracht und in einem Wasserbade unter Umrühren oder Durchkneten erhitzt; es ist zu empfehlen, den Kessel während dieser Zeit mit einem gut schliessenden Deckel bedeckt zu halten, um die zu starke Verdampfung der flüssigen Theile der Masse zu verhüten. Die angestrebte Reaktion, nämlich die vollkommene Auflösung der Anilinfarbe in dem Leim, erfolgt am besten, wenn der Brei oder Teig im Wasserbade eine so dicke und zähe Masse bildet, dass sie sich gerade noch umrühren und durchkneten lässt. Wird diese Masse von der vollkommnen Lösung (oder Vertheilung) der Anilinfarbe so dick, dass das Umrühren nicht mehr ausführbar ist, so setzt man eine solche Menge von der zum Lösen des Leimes angewendeten Flüssigkeit hinzu, dass die Masse die gewünschte Consistenz annimmt. Von Zeit zu Zeit nimmt man eine Probe aus dem Kessel, löst sie in heissem Wasser und filtrirt die erhaltene Flüssigkeit; bleibt auf dem Filter keine Farbe zurück, so ist die Operation beendigt und das Produkt kann sofort

verwendet oder getrocknet und für späteren Verbrauch aufbewahrt werden. — Für Anilinpurpur, mit Ausnahme des blaustichigen Purpurs (Parmablau) sind ungefähr 1 bis 1½ Ko. Leim oder Gelatin auf ½ Ko. Farbe hinreichend, für Bleu de Parme und Anilinblau hingegen nimmt man besser 2 bis 3 Ko. Leim. Bei der Verarbeitung dieser letzteren Farbe ist vorzugsweise die Anwendung von Leim und Essigsäure zu empfehlen; bei Anilinpurpur kann man aber anstatt des Leimes arabisches Gummi oder Dextrin und anstatt der Essigsäure Glycerin oder Pflanzenabkochungen, z. B. einen Absud der Seifenwurzel oder von ähnlich wirkenden Substanzen verwenden, da der Glanz und die Zartheit der Farben durch die Einwirkung der Essigsäure leiden. Bei Anwendung von Glycerin ist es nöthig, den Leim vorläufig in einer geringen Menge Wasser aufzuweichen und ihn dann erst durch Erwärmen mit dem Glycerin zu verbinden. Mittelst dieses Verfahrens ist man im Stande, aus Anilinfarben, welche an sich im Wasser nicht löslich sind, Farbenteige darzustellen, welche sich in Wasser vollständig zu Flüssigkeiten lösen, die mit Vortheil anstatt der theueren und wenig zuverlässigen, alkoholischen Lösungen jener Farben angewendet werden können. Die Farbenteige lösen sich leicht, der Farbstoff kann sich aus der Lösung nicht niederschlagen, so lange dieselbe auch stehen mag, und sowohl Wolle, Seide und Baumwolle als auch verschiedene andere Substanzen lassen sich mit der Masse leicht und vollkommen färben und bedrucken. Allerdings hat man schon früher in Wasser lösliche Anilinfarbmassen durch Behandlung der Anilinfarben mit Schwefelsäure dargestellt; allein diese Produkte sind mehr zum Färben und Bedrucken von Leder und Seide und wenig oder gar nicht zum Färben und Bedrucken von Wolle und Baumwolle anwendbar. Auch wurden schon früher von Gaultier de Claubry zum Auflösen von Anilinfarben Glycerin und Abkochungen von Pflanzentheilen empfohlen; die noch so allgemein übliche Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel für jene Farben beweist jedoch, dass auf diesem Wege die gewünschten Resultate nicht erhalten wurden; Zinsmann hat auch bei seinen vielfältigen Versuchen

niemals mit den gedachten Flüssigkeiten allein zu einem befriedigenden Ergebniss gelangen können.

Gaudit und Souchon lösen die Anilinfarben in einem Gemenge von Alkohol mit 20 bis 30% Benzol oder eines ähnlichen flüssigen Kohlenwasserstoffes, welcher indessen vorher im Wasserbade destillirt wurde. Dieses Verfahren wird sich wohl nie in der Färberei Eingang verschaffen, schon aus dem Grunde, weil der unangenehme Geruch des Benzols bei der Siedehitze der Färbekessel Jeden davon vertreiben würde.

Man gelangt auch zu demselben Resultat, wenn man Bleu de Lyon in kalter concentrirter Schwefelsäure löst, und die Lösung mit Wasser ausfällt. Unter diesen Umständen entsteht keine Verbindung, wie wenn man das Blau in der Hitze behandelt, sondern nur eine einfache Lösung analog jener, die bei Behandlung des Alizarins in Schwefelsäure entsteht.

Dieselben Thatsachen wurden von Rangot-Péchiney mitgetheilt, nur dass diese die lösliche Modification als eine besondere Hydratverbindung ansehen.

Leider wird bei diesem Löslichmachungsprocesse das Blau alterirt; die Wirkung der Schwefelsäure ist je nach den Umständen, Höhe der Temperatur, Dauer der Einwirkung, Concentration der Säure, eine mehr oder weniger verderbliche für die Schönheit der Farbe; stets hatten die mit Wasserblau gefärbten Zeuge etwas Streifiges, Mattes. Daher schreibt sich der Umstand, dass das Bleu soluble nur beschränkte Anwendung gefunden und von den Färbern ignorirt wurde. Das Bleu de Lyon leidet in Folge seiner Unlöslichkeit im Wasser an den vielen grösseren Schwierigkeiten bei der Verwendung als das Rosanilin. Man ist genöthigt, dasselbe im Alkohol zu lösen, dessen Verwendung sehr oft eine heiklige wird.

Um mit Bleu de Lyon auszufärben, schüttet man die alkoholische Lösung in den, mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gefüllten und kochenden Färbekessel. Einzelne Färber setzen nach dem Bad Thonerde- oder Zinnmordants zu. Mit Leonhard's wasserlöslichem Blau erhält man ziemlich schöne Färberesultate. Nicholson's Wasserblau ist zwar bei seiner Verwendung ökonomischer als das unlösliche Blau, doch bietet

dessen Anwendung grosse Schwierigkeiten. Nach Lachmann und Breuninger soll man erst aus einem nur lauwarmen neutralen Bade ausfärben, und dann durch ein kochendes Säurebad passiren lassen.

Auf der Faser lassen sich anilinblaue Farben daran erkennen, dass sie durch concentrirte Säuren grünlich bis gelb werden, und dass durch einfaches Waschen mit Wasser die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt wird.

Nach Hofmann ist das Anilinblau Triphenylrosanilin. 1 Molekül Rosanilin und 3 Moleküle Anilin lassen entstehen 1 Molekül Anilinblau und 3 Moleküle Ammoniak. Das Anilinblau ist also zusammengesetzt nach der Formel:

$$C_{38}H_{31}N_3 . H_2O = \left.\begin{matrix} (C_{20}H_{16})^{VI} \\ (C_6 H_5)_3 \end{matrix}\right\} N_3 . HO.$$

Die Bildung kann ausgedrückt werden durch die Gleichung

$$\left.\begin{matrix} (C_{20}H_{16})^{VI} \\ H_3 \\ \end{matrix}\right\} N_3 + 3\left[\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N\right] = \left.\begin{matrix} (C_{20}H_{16})^{VI} \\ 3C_6 H_3 \\ \end{matrix}\right\} N_3 + \left[\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N\right]$$

Schiff gelangte im Verlaufe seiner Untersuchungen zu einem anderen Resultate. Nach demselben ist das reine Anilinblau nicht ein Triamin sondern ein Tetramin von der Formel =

$$\left.\begin{matrix} (C_{20}H_{19})^{IX} \\ 3C_6 H_5 \end{matrix}\right\} N_4$$

welches eine Verbindung mit Rosanilin und Triphenylamin eingeht.

$$N_4 \left\{\begin{matrix} C_{20}H_{19} \\ 3C_6 H_5 \end{matrix}\right. = C_{20}H_{19}N_3 + N \left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right.$$

Schiff suchte nun, um diese Anschauungsweise über die Entstehung der blauen Aniline zu bestätigen, eine Trennung der beiden Gruppen, Rosanilin und Triphenylamin, herbeizuführen. Anilinblau wurde zu dem Ende in einer ziemlich luftleer gemachten Röhre so stark erhitzt, dass es eine leicht bewegliche Flüssigkeit bildete und unter Blasenwerfen kochte. Die Röhre, unter einer Glasglocke geöffnet, detonirte stark und verbreitete einen intensiven Theer- und Ammoniakgeruch. In der Glocke fanden sich einige Kubikzoll brennbares Gas

vor. Aus dem Blau war eine braunschwarze Masse geworden, die vom Alkohol mit intensiv rother Farbe aufgenommen wurde. Mit Essigsäure erhielt man schöne rothe Flüssigkeiten, die sich dem Rosanilinacetat gleich verhielten. An concentrirte Schwefelsäure wurde ein Stoff abgegeben, der sich mit blattgrüner Farbe darin auflöste, an der Luft aber in der Lösung allmählig blaugrün wurde.

Uebrigens sei hier bemerkt, dass wenn man bei der Bereitung des Anilinblau's zu lange erhitzt, ein Moment eintritt, in welchem die blaue Farbe in eine rothe übergeht, die sich in Lösungen wie ein Rosanilinsalz verhält.

Hofmann bekämpft die Schiff'sche Theorie und hält an der von ihm aufgestellten Formel für das färbende Princip des Blau's fest. Die von Hofmann zur Bestätigung seiner Ansicht angestellten Versuche haben die Richtigkeit seiner Formel unzweifelhaft gemacht.

Unterwirft man Rosanilin der trockenen Destillation, so erhält man Ammoniak und eine grosse Menge flüssiger Produkte, die zum grössten Theil Anilin enthalten. Das Aethylrosanilin liefert bei gleicher Behandlung eine merkliche Menge Aethylanilin. Wenn nun Anilinblau wirklich Phenylrosanilin ist, so lässt sich aller Analogie nach erwarten, dass unter seinen Destillationsprodukten sich Phenylanilin, d. h. Diphenylamin, vorfinden wird.

Hofmann unterwarf nun grössere Mengen Anilinblau der trockenen Destillation. Von dem Produkte, welches bei + 270° C. zu sieden beginnt, wird der bei + 280° bis 320° C. übergehende Theil nach Zusatz von Salzsäure fest, wodurch ein wenig lösliches Chlorür entsteht. Gereinigt giebt dieses Salz Krystalle von eigenthümlichem Blumengeruch und aromatischem Geschmack. Sie schmelzen bei + 140° C. und destilliren bei + 300° C. ohne Zersetzung. Ihre Analyse führte zu der Formel: $C_{12}H_{11}N.HCl$. Durch Wasserzusatz zu der Lösung dieses Salzes oder anderer Verbindungen der neuen Base wird diese selbst in öligen, rasch zu krystallinischer Form erstarrenden Tropfen abgeschieden. Die Analyse stimmt genau mit der für das Diphenylamin berechneten Formel. Der Versuch hat

somit die theoretischen Folgerungen Hofmann's auf das Glänzendste bestätigt.

Das Diphenylamin zeigt ein interessantes Verhalten, wodurch es sich leicht nachweisen lässt. Uebergiesst man nämlich einen Krystall der Basis mit concentrirter Salzsäure und fügt nun einige Tropfen Salpetersäure zu, so färbt sich die Flüssigkeit sofort tief indigblau. Dieselbe Farbe entsteht auch durch andere Oxydationsmittel.

Die im Handel vorkommenden Anilinblau-Farbstoffe sind also unzweifelhaft Triphenylrosanilinsalze.

Um die Base zu trennen, giesst man eine concentrirte Lösung des Triphenylrosanilinchlorhydrats im alkoholischen Ammoniak in's Wasser, wodurch man einen weissen etwas grauen flockigen Niederschlag erhält, der sich schon während des Auswaschens, schneller noch beim Trocknen, selbst im Vacuum, entschieden bläut. Er ist unlöslich im Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und scheidet sich aus diesen Lösungen in einer Form, die auf eine Krystallisation hinzudeuten scheint, obzwar bisher unzweifelhafte Krystallformen nicht erhalten worden sind. Bei + 100° C. nimmt die im Vacuum getrocknete Substanz eine tiefbraune Farbe an, die sie selbst beim Erkalten behält, zugleich erleidet sie eine geringe Schmelzung ohne jedoch dabei an Gewicht zu verlieren.

Er ist zusammengesetzt nach der Formel:

$$C_{38}H_{33}N_3O = C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 \,.\, H_2O.$$

Die Salze des Tryphenylrosanilins sind einsäurig und werden durch Auflösen der Base in den betreffenden Säuren gewonnen. Hofmann gelang es nicht, dreisäurige Salze zu erhalten, wie sie so leicht aus Rosanilin erhalten werden.

Das Triphenylrosanilinchlorhydrat:

$$C_{38}H_{31}N_3,\ HCl = C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 \,.\, HCl$$

ist ein undeutlich krystallinisches Pulver von bläulich braune[r] Farbe, die bei + 100° C. rein braun wird. Es ist sowohl i[m] kalten wie im kochenden Wasser völlig unlöslich, ebenso i[n] Aether, löst sich aber, wenn auch schwierig, in Alkohol m[it] prachtvoll blauer Farbe. Aus der heiss gesättigten Lösun[g] scheidet es sich beim Erkalten in kleinen undeutlichen krysta

linischen Körnern ab. Beim Verdampfen der Lösung bleibt es als dünnes kupferglänzendes Häutchen zurück.

Das Triphenylrosanilinsulfat $2[C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3] . H_2SO_4$ gleicht im Wesentlichen dem Chlorhydrat, nur zeigt es eine noch geringere Löslichkeit im Alkohol.

Wenn man die Lösung des Triphenylrosanilins oder eines seiner Salze in starker Schwefelsäure eine halbe Stunde auf $+ 150^0$ C. erhitzt und nachher mit Wasser verdünnt, so fällt der Farbstoff in verändertem Zustande nieder und ist in reinem Wasser löslich geworden. Man benutzt diese Eigenschaft, wie wir bereits früher gesehen haben, um ein in Wasser lösliches Produkt zu erhalten, welches im Handel den Namen Bleu soluble führt. Gewöhnlich wendet man auf 1 Theil Triphenylrosanilin 4 Theile englische Schwefelsäure an und wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Wasser, bis Letzteres sich zu färben beginnt. Diese merkwürdige Umwandlung beruht auf der Bildung einer mit der Indigschwefelsäure vergleichbaren gepaarten Säure, welche im Stande ist, wie jene, Salze zu bilden. Nach Untersuchungen von Hofmann wird die auf diese Weise gewonnene Verbindung durch die Formel: $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3, 3SO_3 + 3H_2O$ dargestellt.

Nicholson hat Verbindungen, welche bei niedriger Temperatur gebildet werden, in den Handel gebracht, von denen die den Namen Nicholsonblau oder Alkaliblau führende die bekannteste ist. Nach Untersuchungen von Bulk ist das Alkaliblau wesentlich das Natriumsalz der Monosulfosäure $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3,SO_3$. Diese Säure entsteht durch mehrstündige Digestion des Triphenylrosanilins bei $+ 30^0$ C. Durch Eingiessen des Reaktionsproduktes in Wasser fällt die Säure als blaues Pulver nieder, welches sich in Natronlauge mit braunrother Farbe löst. Wolle in Gegenwart zumal von Borax oder Wasserglas entzieht dieser Lösung den Farbstoff, ohne sich zu färben, erst beim Durchziehen durch ein Säurebad erscheint die blaue Farbe, indem sich die blaue Säure auf der Faser ausscheidet. Bulk hat auch eine Disulfosäure und sogar eine Tetrasulfosäure erhalten.

Man kennt ferner das

Bromhydrat, Jodhydrat und Nitrat des Triphenylrosanilins:

$= C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 . HBr$
$= C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 . HJ$
$= C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 . HNO_3$

Wie das Rosanilin selbst, nimmt auch das Triphenylrosanilin 1 Molekül Wasserstoff auf. Wird nämlich die blaue Lösung des Chlorhydrats durch Zink und Chlorwasserstoffsäure entfärbt, hierauf mit Alkali behandelt, so erhält man eine neue Base, welche durch Lösen in Aether gereinigt wird, das Triphenylleukanilin: $C_{20}H_{18}(C_6H_5)_3N_3$. Die reine Base ist wasserfrei, sie wird durch Oxydationsmittel leicht in Triphenylrosanilin zurückgeführt.

Auch durch Einwirkung von Schwefelammonium auf das Triphenylrosanilinchlorhydrat erhält man das vorstehende Resultat.

Toluidinblau.

Das Toluidinblau gleicht in allen seinen Eigenschaften dem Anilinblau. Colin stellte dasselbe zuerst dar, indem er gleiche Gewichtstheile Rosanilin und krystallisirtes Toluidin bei + 150° bis 180° C. durch fünf bis sechs Stunden aufeinander wirken liess.

Hofmann gewinnt es durch Erhitzen von einem Theil Rosanilinacetat mit 2 Theilen Toluidin bei + 150° bis 180° C. durch mehrere Stunden. Unter reichlicher Ammoniakentwickelung erhält man eine braune metallglänzende Masse, welche sich mit tiefer Indigfarbe im Alkohol löst. Das Produkt ist das Acetat des Tritolylrosanilins. Beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak und schliesslich mit Wasser liefert es die Base, aus welcher sich die übrigen Salze mit Leichtigkeit darstellen lassen.

Das Tritolylrosanilin ist zusammengesetzt nach der Formel:

$$C_{41}H_{37}N_3 = C_{20}H_{16}(C_7H_7)_3N_3.$$

Die Salze gleichen denen des Triphenylrosanilins, zeichnen sich aber durch grössere Löslichkeit und noch geringere Krystallisationsfähigkeit aus. Das Chlorhydrat krystallisirt aus kochendem Alkohol in undeutlichen blauen, im Wasser unlöslichen

Krystallen, welche nach dem Trocknen bei + 100° C. zusammengesetzt sind nach der Formel: $C_{20}H_{16}(C_7H_7)_3N_3 . HCl$. Bei der trockenen Destillation liefern die Salze das Tritolylrosanilin, Phenyltolyldiamin.

Blaue Farbstoffe aus Diphenylamin.

Phenylirtes Anilin oder Diphenylamin liefern theils mit Toluidin oder mit Ditoluylamin gemischt, unter dem Einflusse oxydirender oder wasserstoffentziehender Reagentien, besonders von Kohlenstoffchlorid, CCl_4, blaue Farbstoffe. Diese sind aber meistens nur weingeistlöslich und so schwierig und kostspielig zu reinigen, dass deren Anwendung in der Färberei nie eine sehr bedeutende geworden ist. Die Ausbeute liess ebenfalls zu wünschen, was nicht auffallend erscheinen wird, wenn man bedenkt, dass, um Fuchsin in das gewöhnliche Blau (Triphenylrosanilin) zu verwandeln, man 3 Atome Wasserstoff des Rosanilin durch 3 Atome Phenyl (C_6H_5) ersetzen muss, während im Diphenylamin nur das 1 Atom Wasserstoff des Anilins durch 1 Atom Phenyl ersetzt ist. Es war zu erwarten, dass bessere Resultate erzielt würden, wenn man ein Atom Diphenylamin, ein weiteres Atom Wasserstoff durch ein alkoholisches oder aromatisches Radical ersetzte, und also Methyl-, Aethyl- oder Benzyldiphenylamin darstellte, auf welches man dann die oxydirenden Reagentien einwirken liess. Das Resultat hat den gehegten Erwartungen entsprochen.

Bardy stellte durch Einwirkung von Methylalkohol (Holzgeist) auf salzsaures Diphenylamin bei + 250° bis 300° C., also unter sehr starkem Druck, das Methyldiphenylamin dar. Das reine Diphenylamin ist eine noch bei 0° ölige Flüssigkeit welche bei + 310° bis 315° C. siedet und mit Salpetersäure sich prachtvoll purpurroth (wie übermangansaures Kalium) färbt, während, wie bekannt, das Methyldiphenylamin mit Salpetersäure eine tiefblaue Färbung annimmt. Aus Methyldiphenylamin hat nun Bardy durch Oxydation oder Wasserstoffentziehung blaue, violette und braune Farbstoffe dargestellt.

Girard und de Laire erhitzen in einem Gefäss mit

Rückflusskühler 1 Molekül reines Anilin mit $1^1/_2$ Molekül Anilinchlorhydrat etwa auf + 210° bis 240° C.; es entwickelt sich bald Ammoniak und nach 30 bis 35 Stunden erhält man etwa ein Fünftel von dem Gewicht des angewandten Anilins als Diphenylamin. Unter einem Druck von 4 bis 5 Atmosphären geht die Bildung noch rascher und reichlicher vor sich. — Das erhaltene Produkt wird mit Salzsäure und heissem Wasser behandelt, wodurch sich die freie Base als Oel abscheidet und bald erstarrt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether oder Benzol erhält man durch Destillation die Base im Zustande vollendeter Reinheit.

Um das Diphenylamin in den blauen Farbstoff zu überführen, erhitzt man 2 Theile dieser Base mit 3 Theilen Kohlenstoffchlorid bei etwa + 160° C. einige Stunden lang. Es entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure, einfach Chlorkohlenstoff. Die Masse von bronceartigem Ansehen wird mit Benzin oder Petroleum, welches man vordem in Alkohol oder Holzgeist gelöst hat, behandelt, und die filtrirte Lösung mit dem doppelten Volumen Chlorwasserstoffsäure gefällt, wodurch man ein fast chemisch reines, blaues Produkt erhält. Man gewinnt 40% des angewendeten Diphenylamins.

Nach Brimmeyer erhält man ein gleichmässiges Diphenylaminblau, wenn man Diphenylamin mit seinem gleichen Gewichte Oxalsäure durch 3 bis 5 Stunden bei + 110° bis 120° C. erhitzt. Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist nicht sehr gross.

Ch. Girard liess sich in Frankreich folgendes Verfahren patentiren:

In einer emaillirten gusseisernen Retorte wird ein Gemisch von 10 Ko. Methyldiphenylamin und 20 bis 30 Ko. Oxalsäure 10 bis 15 Stunden lang im Oelbade auf einer Temperatur von + 110° bis 115° C. (obgleich Steigerung der Temperatur bis auf 130° C. ohne Nachtheil ist) erhalten; während der Reaktion entwickelt sich Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd und ein wenig Ameisensäure. Die Masse wird schliesslich dick und braunroth; in diesem Zustande wird sie ausgegossen und dann gereinigt. Aethyldiphenylamin liefert ein Blau von reicherer Nüance als

Methyldiphenylamin, Amyldiphenylamin ein mehr grünliches Blau. Zur Reinigung der mit der einen oder anderen dieser Basen dargestellten Farbstoffe wird dann die überschüssige Oxalsäure durch Auswaschen mit Wasser und dann die überschüssigen tertiären Monamine durch Auswaschen mit verdünntem Alkohol, Petroleum oder Aether entfernt, in denen der blaue Farbstoff unlöslich oder fast unlöslich ist. Das so gereinigte Blau ist löslich in starkem Alkohol, Essigsäure; Seide, Wolle und Baumwolle lassen sich leicht darin färben.

Das Methyldiphenylamin wird dadurch hergestellt, dass man in einem gusseisernen emaillirten Autoclaven von etwa 300 Liter Inhalt unter einem Druck von 10 bis 15 Atmosphären 100 Ko. Diphenylamin, 68 Ko. Salzsäure von 1,17 spec. Gewicht und 24 Ko. reinen Methylalkohol 10 bis 12 Stunden lang auf + 250° bis 280° C. erhitzt, dann unter Druck decantirt, das Produkt mit heisser Aetznatronlauge behandelt, decantirt und schliesslich destillirt.

Zur Darstellung von Aethyldiphenylamin wendet man anstatt des Methylalkohol 30 bis 32 Ko. Aethylalkohol an; zur Darstellung von Amyldiphenylamin 56 Ko. Amylalkohol.

Das Diphenylaminblau giebt vorzügliche blaue Farbstoffe. Besonders ist es das Methyldiphenylaminblau. Dieses Blau, welches wirklich das Methylradical in seinem Moleküle enthält, zeichnet sich durch seine Reinheit und seinen schönen Glanz aus. Da seine Salzsäureverbindung in Alkohol sehr löslich ist (was mit dem Triphenylrosanilinblau nicht im selben Maasse der Fall ist), so können damit im Zeugdruck ausserordentlich reiche blaue Muster hervorgebracht werden. Durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure erhält man mit dem Methyldiphenylaminblau verschiedene Sulfosalze, welche wasserlöslich sind und auch ohne Beizen Seide und Wolle mit Leichtigkeit blau färben. Leider haben diese wasserlöslichen Sulfoverbindungen des Methyldiphenylaminblau's nicht mehr eine so reine und glänzende Färbung, wie solches mit der nicht wasserlöslichen Verbindung der Fall ist.

E. Willm und Ch. Girard stellten einen blauen

Farbstoff aus Diphenylamin dar. Indem 100 Ko. Diphenylamin mit 30 Ko. Ameisensäure 10 bis 12 Stunden lang bei + 120° bis 160° C. erhitzt wurde, erhielten die Vorbemerkten nach dem Abdestilliren der überschüssigen Ameisensäure reines Formodiphenylamin als Ausgangspunkt für die Darstellung eines neuen blauen Farbstoffes. Sie erhitzen nämlich 1 Ko. des so erhaltenen Formodiphenylamins mit 2 Ko. Oxalsäure durch 20 bis 24 Stunden in einer gusseisernen, emaillirten Retorte bei + 110° bis 120° C. Die Masse wird sodann in Benzin gegossen, der ungelöste Rückstand nach dem Decantiren durch kochendes Wasser von anhängender Oxalsäure befreit, getrocknet und in starkem Weingeist gelöst. Die alkoholische Lösung wird mit schwacher Kalilauge erwärmt, die nunmehr rothbraune Flüssigkeit filtrirt, mit concentrirter Salzsäure ausgefällt, der entstehende blaue Niederschlag mit Wasser ausgewaschen und derselbe schliesslich durch Behandeln mit Schwefelsäure bei 40° bis 100° in Lösung übergeführt. Man hat alsdann eine Sulfosäure des neuen blauen Farbstoffes, welche direkt als Farbflüssigkeit verwendet werden kann.

Statt Formodiphenylamin eignet sich in gleicher Weise auch Acetodiphenylamin, welches aus ersterem durch Einwirkung von Essigsäure entsteht, zur Darstellung des blauen Farbstoffes. Ferner kann man dem Diphenylamin das Dinaphtylamin, und dem Formyl- und Acetylradical, z. B. Methyl oder Benzyl substituiren, oder endlich könnte man nach der Ansicht von E. Willm und Ch. Girard die Bildung des tertiären Amids gänzlich umgehen, indem man einfach getrocknete Oxalsäure oder eine andere Säure, wie Citronensäure, Weinsäure etc. auf Diphenylamin einwirken lässt.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von A. Krause in Berlin giebt Phenylendiamin mit salzsaurem Phenylendiamin auf + 190° bis 200° C. erhitzt, unter Austritt von Salmiak einen blauen Farbstoff; mit salzsaurem Anilin giebt Phenyldiamin einen violetten Farbstoff.

Wir wollen schliesslich noch jenes Verfahren hier anführen, welches sich Gottheil zur Darstellung eines blauen Farbstoffes „Violaceïn“ patentiren liess. Theerdestillationsprodukte

werden mit soviel Aetzkali verrührt, dass sie schwach alkalisch reagiren. Das Gemenge wird mit Wasser gewaschen und abermals derDestillation unterworfen. Die hier bei etwa + 170° C. übergehenden Oele werden behufs Fortschaffung der Carbolsäure und des Kreosots mit schwacher Lauge gewaschen, nachher mit einer kräftigen Aetzkalilauge vermischt und vermittelst irgend einer der bekannten Methoden höher oxydirt. Der bei der Oxydation hervorgerufene Farbstoff wird durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt, gewaschen, in einer Säure gelöst, die Lösung filtrirt, das Filtrat mit Aetzkali versetzt, der entstandene Niederschlag mit Alkohol gewaschen und schliesslich getrocknet. Der so gewonnene und gereinigte Farbstoff ertheilt eine unveränderliche dunkelblaue Farbe mit einem schwachkupferrothen Schimmer. Er ist in Alkalien, Alkohol und Seifenlösung ganz unlöslich; in schwachen Säuren löst er sich mit rother Farbe.

Anilingrün.

Für das höchst gesundheitswidrige Schweinfurtergrün sucht man seit Jahren einen Ersatz zu finden. Die verschiedenen in Vorschlag gebrachten Produkte führten nicht zum Ziele. Das theuere chinesische Grün war zwar ein wirkliches vert lumière, konnte aber seines allzuhohen Preises wegen nur spärlich benutzt werden. Als man nun anfing aus dem Anilin die herrlichen rothen, violetten, blauen Farben zu erzeugen, suchte man auch das Grün zu erhalten, und die Bemühungen der Chemiker wurden mit ganz ausserordentlichem Erfolge gekrönt.

Man kennt jetzt nicht nur eine, sondern 2 verschiedene Arten Anilingrün, deren Herstellung gänzlich von einander abweicht, nämlich a) das Aldehydgrün und b) das Jodgrün.

a) Das Aldehydgrün

wurde von dem Werkführer einer Pariser Färberei, Cherpin, entdeckt. Man erzählt, Cherpin habe während seiner Versuche Aldehydblau zu fixiren, den Besuch eines Photographen

gehabt. Dieser habe ihm mitgetheilt, in seiner Kunst fixire man die durch Einwirkung des Lichtes erhaltenen Bilder auf den mit Silber präparirten Platten durch unterschwefligsaures Natron. Unser Werkführer ergriff nun nach der Ideenassoziation: „Fixiren ist Fixiren“ den freundschaftlichen Rath und war nicht wenig erstaunt, anstatt des erwarteten soliden Blau — Grün auf seiner Seide oder Wolle zu erhalten. Dies wäre die Genesis des Aldehydgrüns. Der Besitzer des Geschäftes, Usèbe, kaufte das Geheimniss, liess es sich patentiren und das Grün erhielt nach ihm den Namen „Vert d'Usèbe“.

Dieses Grün wird aus Roth dargestellt und verfährt man folgendermaassen: Man nimmt 150 Gramm krystallisirtes Anilinroth (schwefelsaures Rosanilin), 450 Gramm einer erkalteten Mischung von 3 Ko. Schwefelsäure und 1 Ko. Wasser. Wenn darin das Anilinroth gelöst ist, fügt man 225 Gramm Aldehyd hinzu. Das Gemisch erhitzt man im Sandbade. Von Zeit zu Zeit nimmt man mit einem Glasstabe einen Tropfen heraus und bringt ihn in schwach angesäuertes Wasser. Sobald man eine schöne dunkelgrüne Lösung erhält, unterbricht man die Erhitzung und trägt die Mischung allmählig in 30 Liter kochenden Wassers ein, denen man sogleich 450 Gramm unterschwefligsaures Natron, in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, zufügt. Man kocht nun einige Minuten. Alles Grün bleibt in Lösung und dient so zum Färben der Seide. Es versteht sich von selbst, dass man beim Arbeiten im Grossen unangreifbare Gefässe, von Steingut, Blei oder emaillirtem Eisen anwenden muss.

Nach einem in England patentirten Verfahren bringt man zur Darstellung der grünen Farbe in einen gradhalsigen Kolben 1 Theil krystallisirtes Fuchsin mit einer Mischung von $1^1/_2$ Theil Schwefelsäure und $1/_2$ Theil kaltem Wasser übergossen, unter mässiger Hitze gelöst, abgekühlt und dazu 4 Theile von dem Aldehyd zugesetzt, welches auf gleich zu beschreibende Weise dargestellt wird. Die Lösung nimmt sofort eine violette Farbe an; der Kolben wird im Wasserbade erhitzt, indem man ihn am Halse hält; in wenigen Minuten nimmt die Flüssigkeit eine blaue Farbe an, worauf man den Kolben vom Feuer en

fernt. Zur Prüfung wird nun ein Tropfen von der Flüssigkeit in mit Schwefelsäure versetztes Wasser gebracht; beim Ueberblasen muss eine schöne rein blaue Farbe entstehen. Erscheint das Wasser violet, so muss der Kolben im Wasserbade weiter erhitzt werden. Ist das Blau dann rein, so wird in den Kolben Wasser und gleichzeitig unterschwefligsaures Natron gegossen, das Ganze umgerührt und durch ein Zeugfilter filtrirt, welches, um die Berührung des Zeuges mit Unreinigkeiten zu vermeiden, mit Papier ausgefüttert ist. Die Rückstände werden bis zur völligen Lösung mit kochendem Wasser übergossen. Das Filtrat wird 24 Stunden ruhen gelassen, dann wird zum zweiten Male filtrirt und das Filtrat mit Chlorzink von 53° B. und einer Sodalösung von 17° B. gefällt. Hierauf wird nochmals filtrirt und die auf dem Filter zurückbleibende Masse ist der grüne Farbstoff, der in einem Ofen bei + 30° bis 58° C. getrocknet, dann gepulvert wird.

Das zur Fabrikation des Grüns nöthige Aldehyd wird dadurch dargestellt, dass 350 Theile Schwefelsäure mit 150 Theilen Wasser gemischt und nach dem Abkühlen 320 Theile käuflicher Alkohol von 90% Tralles zugesetzt werden. Diese Mischung wird in ein gläsernes oder irdenes Gefäss gebracht, das am Boden mit einem Hahn versehen ist und aus dem man sie allmählig in ein Glasgefäss ausfliessen lässt; letzteres ist mit einer Oeffnung zum Einführen eines Glastrichters versehen und enthält 300 Theile doppeltchromsaures Kalium in kleinen Stücken und 150 Theile Wasser. Es wird dann über offenem Feuer oder in einem Bade erhitzt und die Dämpfe condensirt. Das so dargestellte Aldehyd wird zweimal rectificirt.

Lucius nimmt an, dass das Grün sich immer in einer saueren Rosanilinlösung bildet, welches mit Aldehyd behandelt wird; dass das unterschwefligsaure Natron nur einfach die, das Grün begleitenden blauen und violetten Farbstoffe von demselben abscheide, und deshalb durch andere Agentien, sei es schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, animalische Kohle, Sand, Schwefelblumen u. A. ersetzt werden könne. Diese Substanzen unterstützen das Abscheiden des blauen Farbstoffes, während das Grün in Lösung bleibt, welches von dem Niederschlage getrennt

durch eine Mischung von Chlornatrium und Natriumcarbonat ausgefällt werden kann. Nach dem englischen Patent, welches der Vorbesagte auf die Darstellung des Aldehydgrüns genommen, löst man einen Theil schwefelsaures Rosanilin in einem Gemisch von 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 2 bis 4 Theilen Wasser auf; dann setzt man 4 Theile Aldehyd zu und erhitzt die Mischung auf beiläufig + 50° C.; auf dieser Temperatur wird sie nahezu erhalten, bis eine herausgenommene Probe in beiläufig ihrem 50fachen Gewichte Alkohol aufgelöst, eine grünlich blaue Lösung liefert. Diese Lösung wird in 300 bis 500 Theilen einer gesättigten Lösung von Schwefelwasserstoff in Wasser gegossen. Nun wird die Temperatur der Mischung allmählig auf + 90° bis 100° C. erhöht und während des Erwärmens 10 bis 20 Theile einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure in Wasser zugesetzt, endlich wird die Flüssigkeit filtrirt, um die blaue Farbe, welche gefällt wurde, zu trennen. — Um aus der grünen Lösung den Farbstoff in fester Form zu erhalten, werden 15 bis 20 Theile Kochsalz zugesetzt, nebst Aetznatron oder kohlensaurem Natron, um die vorhandene Säure zu neutralisiren. Nachdem sich der Niederschlag gesetzt hat, wird die überstehende Flüssigkeit decantirt, dann die Farbe mit Wasser ausgewaschen und bei einer + 100° C. nicht überschreitenden Temperatur getrocknet. — Diese grüne Farbe für das Färben oder Drucken geeignet zu machen, verfährt man in folgender Weise: 1 Gewichtstheil des grünen Pulvers wird mit 20 Gewichtstheilen Wasser sorgfältig zerrieben, dann mit 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 50 bis 70 Theilen Alkohol versetzt, um Lösung zu bewirken. Die so erhaltene Lösung zu benützen, wird sie allmählig mit Wasser gemischt, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist.

Nach Vogel übergiesst man 1 Theil krystallisirtes Fuchsin ff. bläulich mit 1 Theil warmem Wasser und setzt, wenn das Fuchsin vom Wasser gleichmässig durchdrungen ist, 3 Theile concentrirte Schwefelsäure von 66° B. zu. Man bewerkstelligt die Lösung am besten in einem Glaskolben. Würde man das Fuchsin vor dem Zusatz der Säure nicht erst anfeuchten, so hätte das leicht eine Verharzung von einem grossen Theil des

Roth zur Folge, was die völlige Lösung des Fuchsin überaus erschwert. Man erwärmt nun so lange, bis die Auflösung des Fuchsin erfolgt ist, was, je nachdem, 6 bis 10 Stunden Zeit erfordert. Ist die Lösung bereitet, so setzt man 4 Theile Aldehyd von 72° Tr. zu, schüttelt oder rührt tüchtig um und erwärmt im Wasserbade auf + 80° bis 90° C. Hierbei muss man in kurzen Zwischenräumen, am besten fortwährend, tüchtig umrühren. Die im Kolben befindliche Masse färbt sich beim Vermischen mit Aldehyd sofort violet, geht dann in Rothblau, Grünblau und Grün über. Sowie die Farbe in Blau übergeht, zieht man Probe und wiederholt dies nun in kurzen Zwischenräumen. Am besten verfährt man dabei so, dass man mehrere Wassergläser mit durch Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser füllt, dieselben neben sich stellt, mit einem Glasstab einen Tropfen des Kolbeninhaltes heraushoIt, in das erste Wasserglas bringt und dann umrührt. Bei der zweiten Probe benutzt man das zweite Wasserglas u. s. f. Dieses Probiren wird so lange fortgesetzt, bis der in das Wasser fallende Tropfen rein blau erscheint, ohne rothe Zone. Dieser Punkt tritt, wenn der Kolbeninhalt einmal blau geworden, sehr bald ein, und muss man daher von dieser Zeit an sehr sorgfältig manipuliren. — Mittlerweile werden in einem gut emaillirten Kessel 200 Theile Wasser zum Kochen gebracht. Man sperrt den Dampfhahn ab, sowie die obige Probe befriedigend ausgefallen, nimmt den Kolben sofort vom Wasserbad und giesst unter starkem Umrühren gleichzeitig das Aldehydblau und 3 Theile unterschwefligsaures Natrium in den Kessel. Das Grün ist nun gebildet und hat man im Kessel eine Lösung fertiger Farbe nebst einer grossen Menge eines schmutzig graublau färbenden Pigments. Letzteres, welches sich in einem Zustande sehr feiner Zertheilung befindet, setzt sich in Gestalt einer schön blau schimmernden Haut zum grössten Theil auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Man schöpft diesen Schaum ab und schreitet zum Filtriren der Lösung. Hierbei kann man nicht vorsichtig genug verfahren, weil der noch vorhandene unlösliche Farbstoff wegen seiner feinen Zertheilung leicht mit durchs Filter geht. Am besten sind dicke Filzhüte als Filter, die man ausserdem

gern noch mit baumwollenem Nesselzeug auslegt. Die filtrirte grüne Flüssigkeit wird nun baldmöglichst verfärbt.

Nach Hirzel löst man Fuchsinkrystalle im Aldehyd und setzt zu der Lösung nach einander Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure und unter fortwährendem Umrühren Schwefelammonium; dann erhitzt man, bis die ursprüngliche blaue Farbe in eine grasgrüne übergegangen ist, worauf man die Masse in ihr 4 bis 5faches Gewicht kochendes Wasser giesst. Nach längerem Kochen und vollständigem Erkalten wird schliesslich filtrirt.

Nach Ch. Lauth enthält das Aldehydgrün reinen Schwefel, und man erhalte dasselbe allemal, sobald man einer sauren Lösung von Aldehydblau Schwefel im statu nascendi zuführen könne.

Zur Bereitung des Anilingrüns liegen noch zahlreiche Vorschriften vor, die jedoch nicht wesentlich von einander abweichen. Wir wollen nur noch jenes Verfahren anführen, das jetzt im Allgemeinen angewendet wird. Zuerst muss Aldehydblau dargestellt werden. Zu diesem Zwecke löst man 1 Ko. Fuchsin in 2 Liter Schwefelsäure, welche mit 2 Liter Wasser früher verdünnt worden ist. Sobald die Lösung kalt geworden, setzt man derselben 4 Liter Aldehyd zu und lässt dasselbe so lange auf die Rosanilinlösung wirken, bis eine herausgenommene Probe eine völlig rein blaue Farbe zeigt. — Während der Zeit der Reaktion richtet man zwei Kuffen, welche jede beiläufig 200 Liter Wasser fasst, zu und füllt jede mit + 70° C. warmem Wasser, in welchem man je 500 Gramm unterschwefligsaures Natrium oder 450 Gramm Kaliumpolysulfuret löst (wünscht man ein gelbstichiges Grün, so setzt man letzterer Lösung noch etwas neutrales schwefligsaures Natrium zu). In jede dieser Kuffen wird die Hälfte der vorbemerkten Lösung des Aldehydblaus gegossen und nach einiger Zeit die Flüssigkeit filtrirt. Das Aldehydgrün befindet sich nun in Lösung und wird mittelst Tannin oder Natriumacetat ausgefällt. — Neben dem grünen bildet sich noch eine grosse Menge eines blaugrauen, im Wasser unlöslichen Farbstoffes, der bis jetzt noch keine Verwendung gefunden hat.

Bei der Aldehydgrünfabrikation sind hauptsächlich folgende Punkte zu beachten:

1) Das in Arbeit genommene Fuchsin muss rein sein. Man darf nur feine Qualitäten benützen. Nimmt man schlechte Sorten, so zeigt sich der entstehende Nachtheil weniger in der schlechten Farbe der erhaltenen Grünflüssigkeit als in der geringen Färbkraft derselben.

2) Die Lösung des Fuchsin in Schwefelsäure muss vollständig sein. — Ungelöste Fuchsinklümpchen werden nicht in Grün verwandelt und verändern später die Nüancen des Grün in unangenehmer Weise.

3) Das Aldehyd muss gut, möglichst frei vom Alkohol und von Aetherarten sein. — Die meisten Färbereien bereiten sich das Aldehyd selbst, weil es ein leicht Sauerstoff anziehender Körper ist. Die Darstellung desselben aus Kaliumbichromat, Alkohol und Schwefelsäure ist bekannt. Es ist nicht nöthig das Aldehyd zu rectificiren, man benutzt das erste Destillat.

4) Sobald nach dem Zusatz des Aldehyd und nach Erwärmen der richtige Punkt getroffen ist, muss das Erhitzen sofort unterbrochen und das Aldehydblau möglichst schnell ins Wasser gebracht werden. — Wenn einmal die blaue Nüance eingetreten ist, dann geht sie sehr leicht in eine schmutziggrüne über durch den fortdauernden Einfluss des Aldehyds. Das Grün wird dann gelblicher und weniger ausgiebig erscheinen.

5) Ein Aufkochen des Wassers nach dem Zusatze des Blau und des unterschwefligsauren Salzes ist nicht nöthig. — Dies wird vielfach doch gemacht, allein es ist zur Bildung des Grün genügend, die beiden Substanzen in heisses Wasser zu schütten.

J. A. Schlumberger liess sich eine Methode der Darstellung von Toluidingrün patentiren, welche dem Verfahren der Gewinnung von Anilingrün nach Usèbe gänzlich fremd ist. Nach seiner Methode werden 1 Theil Rosotoluidin in $1^1/_2$ Theilen Schwefelsäure von 66° B. gelöst, dann 4 Theile Aldehyd zugesetzt und das Ganze so lange gekocht, bis die rothe Farbe in ein schönes Blau übergegangen ist, worauf man es in eine Lösung von 2 Theilen unterschwefligsaurem Natron

in 100 Theilen siedendem Wassers giesst und die grüne Farbe sich entwickeln lässt. Ueber die Extraction des Grüns aus der Flüssigkeit, ob es in trockenem Zustande und krystallisirt erhalten werden kann oder als concentrirte Lösung verwendet werden muss, sowie über die Anwendung des Farbstoffes zum Färben und Drucken ist (im Monit. scientif. 1867 p. 209) nichts angegeben.

Das im Handel vorkommende Aldehydgrün ist vorzugsweise das Tannat der grünen Base; es ist unlöslich im Wasser, löslich in Alkohol und Essigsäure mit schöner grüner Farbe; in Schwefelsäure ist es mit orangegelber Farbe löslich, aus welcher Lösung es sich durch Wasserzusatz ohne Zersetzung ausscheidet.

Die Base des Anilingrün kann erhalten werden durch Zersetzen einer wässerigen oder alkoholischen Lösung dieses Farbstoffes mit Natriumcarbonat oder Ammoniakflüssigkeit. Man zieht gewöhnlich das mit Natriumacetat gefällte Produkt allen anderen vor. Der erhaltene Niederschlag ist lichtgrün, gleicht dem äusseren Ansehen nach dem Chlorhydrat, ist fast im Alkohol unlöslich, löslich dagegen in Säuren, mit denen es Salze bildet, die sich sehr leicht zersetzen.

Nach vorläufigen Analysen Hofmann's wäre derselbe nahezu zusammengesetzt nach der Formel: $C_{44}H_{27}N_3 . S_4O_2$.

b) Jodgrün. — Metternichgrün.

Dieses Grün wurde fast gleichzeitig von mehreren Chemikern bereitet, so von Tillemanns, Lucius, Poirrier-Bardy, Wanklin-Paraf, Minhorst-Schultes u. A. Das Grün ist, wie schon der Name sagt, eine Jodfarbe. Es bildet sich stets neben Violet bei der Fabrikation der Dahlias, wenn man Fuchsin, Jodmethyl oder Jodäthyl und Holzgeist unter Druck erhitzt. Die Sonderung des Grün von Violet bildet eine Hauptschwierigkeit und ist der hauptsächliche Grund, weshalb die Erzeugnisse ein und derselben Fabrik öfters ungleichmässig sind.

Bei kleineren Operationen kann man sich der von Hofmann angegebenen Methode bedienen. Man erhitzt 1 Theil

Rosanilinacetat mit 2 Theilen Jodmethyl und 2 Theilen reinem Methylalkohol in einem emaillirten Autoclaven 8 bis 10 Stunden lang auf + 100° C. Beim Oeffnen des Gefässes entweicht eine beträchtliche Menge Methyläther und in dem Holzgeist sind ausser dem grünen noch mehrere violette Farbstoffe, sowie eine farblose Substanz (das jodwasserstoffsaure Salz des octomethylirten Leukanilins) endlich Methylacetat gelöst. Nach dem Abdestilliren der flüchtigen Bestandtheile wird der breiartige Rückstand in siedendes Wasser gegossen, wodurch das Grün mit Hinterlassung des grössten Theiles der violetten Farbstoffe vollständig in Lösung geht. Zur weiteren Reinigung fügt man der Lösung Kochsalz hinzu und sättigt zugleich die durch die Reaktion frei gewordene Säure vorsichtig mit Soda, wodurch die letzten Spuren der fremden Farbstoffe vollends ausgefällt werden. Aus dem Filtrat schlägt man alsdann das Grün als Pikrat nieder, welches als solches in Teigform in den Handel kommt. Die vorher abgeschiedenen violetten Farbstoffe, welche ausser dem Monojodmethylat, das Trijodmethylat des Trimethylrosanilins enthalten, werden in die Hydrate übergeführt und bei neuen Darstellungen des Grüns verbraucht.

Um das reine krystallisirte Dijodmethylat darzustellen, verfährt man wie bereits vorangegeben worden ist, indem man nur die Menge des zur Lösung angewandten Wassers vermindert. Nach Entfernung des Violets scheidet sich dann das Grün in Krystallen aus, welche durch Lösen in Alkohol, Fällen mit Aether und wiederholtes Umkrystallisiren vollkommen rein gewonnen werden. Es lässt sich aus der wässerigen Lösung auch durch Jodkalium fällen, wie das Violet durch Kochsalz.

Das Salz hat nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . (CH_3J)_2 + H_2O$. Im Vacuum geht auch das Wasser fort, es findet jedoch zugleich ein kleiner Verlust an Jodmethyl statt. —

J. A. Wanklyn und Paraf erhitzen ein Gemisch von gleichen Theilen Rosanilin, Holzgeist und Jodäthyl oder Jodpropyl 3 bis 4 Stunden in einem geschlossenen Gefäss oder unter Druck auf + 110° bis 115° C.; das Produkt wird nach dem Erkalten in seinem 4 bis 5fachen Gewicht Wasser, dem

1 % kohlensaures Natrium zugesetzt ist, gekocht, dann dekantirt oder filtrirt. Die so erhaltene Flüssigkeit ist grün gefärbt und enthält eine kleine Menge des neuen Farbstoffes gelöst. Das auf dem Filter zurückgebliebene Hofmann'sche Violet wird wiederholt mit warmem, alkalischem Wasser ausgewaschen, nach dem Trocknen wieder mit gleichen Theilen Holzgeist und Jodäthyl oder Jodpropyl wie vorher erhitzt und auf die obige Weise ausgewaschen. Man behandelt 3 bis 4 Mal auf dieselbe Weise; alle Lösungen von kohlensaurem Natron, welche grünen Farbstoff enthalten, werden vereinigt, können concentrirt und wie andere Anilinfarben zum Färben und Drucken verwendet werden. Ob dieses Grün krystallisirt erhalten worden ist, wird nicht angegeben. Es soll an Glanz und Schönheit, namentlich bei künstlichem Licht, das mit Aldehyd erhaltene Anilingrün weit übertreffen, aber auch den grossen Fehler haben, am Sonnenlicht sich ziemlich rasch zu verändern. Da zu seiner Herstellung verhältnissmässig viel Jod nöthig ist, so wird es jedenfalls theuer und wird also nur eine beschränkte Verwendung finden können.

Nach Wagner's Jahresbericht vom Jahre 1867 wurde empfohlen, dem Gemisch von Rosanilin und Jodäthyl und Holzgeist nach halbstündigem Erhitzen eine angemessene Menge Aetzkali oder Aetznatron zuzusetzen und dann 3 bis 4 Stunden lang zu erhitzen. Die Reaktion soll dadurch wesentlich beschleunigt und ein grösseres Ausbringen erzielt werden.

Minhorst und Schultes liessen sich folgendes Verfahren zur Darstellung von Anilingrün patentiren: Das Produkt, welches durch achtzehnstündiges Erhitzen von Jod- oder Bromderivaten mit Rosanilin oder Rosanilinsalzen und einem Alkohol erhalten wird, wird in heissem Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit der Lösung eines Alkali oder Alkalisalzes, am besten essigsaurem Natron, behandelt, um die fremden Stoffe zu entfernen, welche dem in Lösung bleibenden grünen oder blaugrünen Farbstoffe schaden könnten. Die Lösung wird nach dem Erkalten filtrirt.

Das Grün lässt sich auch dadurch darstellen, dass man Anilinviolet in einem geschlossenen Gefässe mit etwa seinem

gleichen Gewichte Jod- oder Bromderivaten und am besten seinem doppelten Gewichte Alkohol oder Holzgeist so lange auf + 100° C. oder etwas höher erhitzt, bis die gewünschte Nüance erreicht ist. Das Produkt wird in heissem Wasser gelöst und am besten mit Natriumacetat gereinigt. Der unlösliche Rückstand wird in Säuren oder Alkohol gelöst, zum Färben oder Drucken verwendet. Bei Verwendung dieses Farbstoffes muss möglichst kalkfreies Wasser benützt werden; zu dem Färbebad wird zweckmässig ein wenig Oxalsäure zugesetzt.

Nach Julius Keisser erhitzt man 1 Theil blaues Hofmann'sches Violet (vermuthlich Dahliablau?), 3 Theile 99% Alkohol und 1/2 bis 1 Theil Jodäthyl 30 Minuten lang in einem geschlossenen oder in einem mit Payen'schem Kondensator versehenen Gefäss, setzt dann 1 bis 2 Theile kaustisches Kali oder Natron zu und erhitzt noch 3 bis 4 Stunden. Das Produkt wäscht man mit kochendem Wasser, wobei man die Waschflüssigkeit, welche Jodkalium enthält, behufs Wiedergewinnung des Jod sammelt. Der teigige schwärzliche Rückstand von Triäthylrosanilin wird in seinem 500 bis 600fachen Gewicht Wasser gekocht, indem es sich bei + 100° C. völlig löst. Zu der kalt filtrirten Lösung setzt man vorsichtig unter fortwährendem Umrühren eine Lösung von Pikrinsäure, bis das Gemisch eine entschieden gelbgrüne Farbe angenommen hat. Man lässt nun erkalten und 24 Stunden lang stehen. Der Niederschlag von pikrinsaurem Triäthylrosanilin wird gesammelt und getrocknet; für die Verwendung in der Färberei wird er in Alkohol gelöst und diese Lösung wird in das Färbebad gegossen. Zuweilen löst sich das Jodäthylrosanilin nicht vollständig in seinem 600fachen Gewicht kochenden Wassers; der Rückstand muss dann nochmals mit Jodäthyl behandelt werden. Die durch Zersetzung des Hofmann'schen Violet mit Kali erhaltene Base kann leicht etwas Kali zurückhalten und das durch Behandeln mit Pikrinsäure erhaltene Produkt enthält dann pikrinsaures Kali beigemengt; es ist dies um so schwieriger zu vermeiden, als ein Auswaschen der Base mit zu viel Wasser einen beträchtlichen Verlust an derselben herbeiführen würde.

Fredière stellt Jodgrün (Saint-Rampertgrün) her

durch Erhitzen von 3 bis 4 Theilen Violet de Paris, 1 bis 2 Theilen Aetznatron oder Aetzkali in Stücken und 2 bis 4 Theilen Jodäthyl oder Jodmethyl, indem er in einem eisernen Digestor auf + 110° bis 120° C. 4 Stunden lang erhitzt und den Farbstoff auf bekannte Weise reinigt. Das Grün bildet einen Teig, der in kaltem Wasser löslich ist. Die Farbe ist am künstlichen Licht noch brillanter als am Tageslicht. Hierzu bemerkt die „Musterzeitung" (1868 p. 151), dass man nach dem angegebenen Recept schwerlich das Grün erhalten werde, wenn man nicht Alkohol oder Holzgeist hinzufügt. Das Recept habe überhaupt nur Bedeutung für Frankreich und England, wo die Herstellung von Violet durch Patent geschützt ist und man daher möglichst alles Violet in Grün umzuwandeln sucht. Für Deutschland empfehle es sich weit mehr Violet darzustellen und durch nachherige Behandlung mit essigsaurem Natron Violet und Grün zu trennen. Was die von Fredière angegebene ausgedehnte Verwendbarkeit des Grüns zum Färben und Drucken auf Seide und Wolle u. s. w. anbelangt, so muss bemerkt werden, dass dasselbe nur auf Baumwolle und Seide und auch hier nur nach vorheriger Beizung, aufgefärbt werden kann; dass es für Wolle brauchbar sei, ist entschieden eine Unwahrheit, denn dahin zielende Versuche ergaben ein vollständig negatives Resultat, selbst bei Anwendung verschiedener Beizen, und gelingt das Fixiren durch Anwendung von Fällungsmitteln, so ist die Farbe matt und unschön.

Zur Wolle kann man nur Aldehydgrün anwenden.

Obwohl das Jodgrün als Nebenprodukt in der Fabrikation der, durch Aethylirung und Methylirung aus dem Rosanilin gebildeten Farbstoffe, besonders bei der Darstellung des Methylviolet entsteht, so ist dessen Bedarf ein so grosser, dass man es vorzieht, das Jodgrün direkt zu erzeugen. Ausserdem erfordert die Trennung des Violet vom Grün eine sorgfältige und zeitraubende Manipulation, und der Fabrikant würde demnach nur mit Schaden arbeiten können, da die kleine Menge Grün, welche man neben Violet erhalten würde, die Gestehungskosten nicht tragen könnte. Hiezu kommt ferner noch, dass das Violet bei den verschiedenen Prozessen, die es behufs Trennung vom

Grün durchmachen muss, entschieden leidet. — Das Grün von dem Violet zu trennen und die Bedingungen seiner Bildung soweit zu ermitteln, dass es in der Färberei verwendbar wurde, gelang jedoch der Wissenschaft, die sich mit kleinen Versuchen beschäftigte, nicht, sondern erst der im Grossen arbeitenden Industrie. Folgende Mischung lieferte ein befriedigendes Resultat bei der Darstellung des Jodgrüns (verte à l'jode), doch können die Mischungsverhältnisse innerhalb beträchtlicher Grenzen wechseln, auch kann das Jodmethyl durch eine äquivalente Menge (1:3 Theile) Brommethyl ersetzt werden: 1 Theil Rosanilinacetat 2 Theile Jodmethyl, 2 Theile Methylalkohol. Die Reaktion erfolgt in grossen Autoclaven von emaillirtem Schmiede- oder Gusseisen, welche einem Druck von 25 Atmosphären zu widerstehen vermögen. Diese Apparate sind von einer Wärmehülle umgeben, in welcher 8 bis 10 Stunden lang siedendes Wasser circulirt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Operation beendet und man lässt den Autoclaven erkalten. Derselbe enthält nun im Methylalkohol gelöst ein Gemenge violetter und grüner Farbstoffe, ausserdem hat sich in beträchtlicher Menge Essigsäure-Methyläther und endlich Methyläther selbst gebildet, welcher beim Oeffnen des Autoclaven mit Gewalt ausströmt. Nachdem die flüchtigen Produkte durch Destillation entfernt sind, benutzt man die ungleiche Löslichkeit der verschiedenen gebildeten Farbstoffe im Wasser, um sie von einander zu scheiden. Dazu wird der in dem Autoclaven zurückgebliebene Farbstoff in eine grosse Menge siedenden Wassers gegossen. Das Grün löst sich vollständig, die violetten Farbstoffe bleiben ungelöst, mit Ausnahme einer kleinen Menge, welche durch die während der Reaktion in Freiheit gesetzte Säure in Lösung geht und welche man dadurch niederschlägt, dass man der Flüssigkeit Kochsalz zufügt, indem man gleichzeitig die freie Säure durch Natriumcarbonat abstumpft. Das unlösliche Violet wird durch Filtration getrennt. Um in der tiefgefärbten Flüssigkeit den Sättigungspunkt zu erkennen, filtrirt man von Zeit zu Zeit eine Probe ab und taucht einen dünnen Seidenstrang statt des Lackmusstreifens in die Lösung; nimmt derselbe eine rein grüne Farbe an, ohne

alle Beimischung von Violet oder Blau, so hört man mit dem Zusatz von Natriumcarbonat auf, da die Fällung des Violet vollendet ist. Die vollkommen erkaltete Flüssigkeit geht zur Abscheidnng des zuletzt gefällten Violets durch ein Sandfilter und wird dann durch eine kalt gesättigte Lösung von Pikrinsäure in Wasser gefällt. Da das Pikrat des Grüns im Wasser nur wenig löslich ist, so wird es auf einem Filter gesammelt, flüchtig mit Wasser gewaschen und nach dem Abdampfen als Färbebrei (pâte) in den Handel gebracht.

Die als Nebenprodukte erhaltenen violetten Körper verwandelt man, da sie als Jodide fallen, durch Behandlung mit Natriumhydrat in die entsprechenden Basen, welche von Neuem unter geeigneten Bedingungen mit Jodmethyl behandelt werden, um weitere Mengen von Jodgrün zu liefern.

Um krystallisirtes Jodgrün zu erhalten, ändert sich das beschriebene Verfahren dahin, dass man zunächst das gefärbte Reaktionsprodukt in eine weit geringere Menge siedenden Wassers eingiesst, und dann nach dem Zusatze des Kochsalzes die Flüssigkeit mit einer grösseren Menge von Natriumcarbonat versetzt, um der vollständigen Ausfällung der violetten Stoffe sicher zu sein, selbst auf die Gefahr hin, eine kleine Menge des grünen Farbstoffes, welcher durch einen Ueberschuss Natriumcarbonat, zumal beim Sieden, leicht verändert wird, zu opfern. Die filtrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten in beträchtlicher Menge Krystalle von Jodgrün ab, welche ein oder zweimal mit kaltem Wasser gewaschen werden um kleine Mengen von anhängendem Kochsalz zu trennen. Man trocknet die Krystalle schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Beseitigung der Jodverbindungen in der Bereitung des Violets führte auf den Gedanken, denselben Fortschritt auf die Fabrikation des Grüns auszudehnen, um so mehr, da das Jodgrün eine beträchtliche Menge Jod verbraucht. Wie A. W. Hofmann und Girard gezeigt, ist das Jod ein constituirender Bestandtheil des Farbstoffes und geht bei dessen industrieller Anwendung zum Färben gänzlich verloren. Der erste Fortschritt bestand darin, das Jodgrün durch Einwirkung auf das Methylanilinviolet und nicht auf das Rosanilin zu bereiten.

In der That braucht das Rosanilin mehr Jod um in Grün verwandelt zu werden, als das Methylviolet, weil dieses schon eine gewisse Menge der alkoholischen Radikale, die man durch die Wirkung der Jodide einführen will, enthält. Nachdem das Chlorbenzyl, C_7H_7Cl, in der Fabrikation der veilchenblauen Anilinviolette eine so nützliche und überraschend schöne Anwendung gefunden, wurden von verschiedenen Seiten, besonders aber von Ch. Lauth, viele Versuche gemacht, um dasselbe ebenfalls in der Bereitung des Anilingrüns zu benützen. Es wurden durch die Einwirkung von Chlorbenzyl auf Anilin sowohl Monobenzylanilin als Dibenzylanilin dargestellt. Auf ähnliche Art erhielt man auch das Benzyltoluidin. Indem man auf diese Verbindungen oder deren Mischungen, besonders aber auf Dibenzylanilin, oxydirende oder wasserstoffentziehende Körper, wie z. B. verdünnte Salpetersäure, Chlor-Jod, Kupferchlorid u. s. f. einwirken liess, erhielten Poirrier, Bardy und Lauth unter gleichzeitiger Abscheidung von Benzoylhydrür (eigentliches Bittermandelöl) einen schönen grünen Farbstoff, das von ihnen sobenannte Pariser Grün. Da dieses Grün aber nicht wasserlöslich ist und zu seiner Lösung, behufs Anwendung in der Färberei, eine bedeutende Menge Alkohol erfordert, was seinen Gebrauch sehr vertheuert, so konnte es die Concurrenz mit den anderen Anilingrünen nicht aushalten, und seine Fabrikation wurde wieder aufgegeben. Ganz anders verhielt es sich aber mit der Entdeckung Baubigny's, dass man bei der Umwandlung des Methylanilinviolets in Grün das so kostspielige Jodmethyl durch das verhältnissmässig wohlfeile Methylnitrat (salpetersauren Methyläther) vortheilhaft ersetzen könne. In der That liefert das Methylnitrat bei seiner Reaktion auf Methylanilinviolet eine sehr bedeutende Ausbeute an prachtvollem, wasserlöslichem Methylanilingrün (einfach als Methylgrün bezeichnet), während dasselbe Methylnitrat, wenn man es auf Rosanilin einwirken lässt, wenig oder gar kein Grün erzeugt. Obgleich das Methylnitrat, der salpetersaure Methyläther, durchaus kein ungefährlicher Körper ist und mit grosser Vorsicht bereitet und gehandhabt sein will (es siedet bei + 66° C. und sein Dampf explodirt schon bei + 150° C.

mit der grössten Heftigkeit), so ist sein Verbrauch doch in kurzer Zeit ein sehr bedeutender geworden. Bei der Einwirkung von Methylnitrat auf Methylanilinviolet wird selten oder nie alles Violet in Grün umgewandelt, und doch schadet die geringste Beimengung von Violet ausserordentlich der Reinheit und Schönheit des Methylgrüns. Um das Violet vom Grün abzusondern, bedient man sich eines Zinksalzes, besonders des Chlorzinks. In die, beide Farbstoffe in Lösung haltende Flüssigkeit schüttet man die nöthige Menge der Chlorzinklösung und sättiget hierauf nach und nach durch Zugiessen einer alkalinischen Flüssigkeit, z. B. von Natronhydrat oder kohlensaurem Natron. Es schlägt sich hierbei Zinkoxydhydrat nieder, welches aber sich vorzugsweise mit dem Methylanilinviolet verbindet, einen unlöslichen violetten Lack bildend. Von Zeit zu Zeit färbt man kleine Stückchen Seide in der Flüssigkeit. Ist die Färbung der Seide noch nicht eine rein grüne, so setzt man wieder ein wenig Alkali hinzu, um eine neue Menge Zinklack niederzuschlagen, macht dann wieder eine Probefärbung, und fährt so fort bis das Seidemuster rein grün gefärbt erscheint. Nun wird die Flüssigkeit, welche nur noch das Methylgrün in Lösung hält, abgegossen oder filtrirt und nachher bei gelinder Wärme eingedampft. Wenn sie concentrirt genug ist, so liefert sie beim Erkalten eine prachtvolle Krystallisation, welche ein Doppelsalz von Chlorzink mit chlorwasserstoffsaurem Methylgrün ist. Die Krystalle sind goldgrüne Plättchen von ausserordentlichem Glanze', welche sich natürlich im Wasser mit der grössten Leichtigkeit lösen. Die Farbe der Lösung ist bläulich grün. Um mehr gelbgrüne Nüancen zu erhalten, braucht man nur dem Bade mehr oder weniger Pikrinsäure zuzusetzen. Um Seide mit Methylgrün zu färben, gebraucht man ein leichtes lauwarmes Seifenbad, in welchem man den grünen Farbstoff mit oder ohne Zusatz von Pikrinsäure auflöst.

J. Wolff erhielt ein schönes Grün — Wolff's Grün — indem er das Bleu de Paris, von Persoz, de Luynes und Salvétat durch Einwirkenlassen von Zinnchlorid auf Anilin darstellte, und zwar 1 Theil davon in 50 Theilen Wasser gelöst mit 2—3 Theilen Bleisuperoxyd kochte und filtrirte.

Mit der grünen Lösung lässt sich Seide und Wolle prachtvoll russischgrün färben. —

Beim Behandeln von Xanthalin mit Zinnchlorür bildet sich ebenfalls ein grünes Pigment, welches sich sowohl zum Färben, wie auch zum Drucken auf Seide und auf Wolle eignet. Das Xanthalingrün besitzt beim künstlichen Licht ein prachtvoll grünes Feuer, das kein anderer grüner Farbstoff zeigt.

Wir wollen schliesslich auf eine von R. Böttger gemachte Beobachtung aufmerksam machen, welche vielleicht geeignet ist, praktische Verwerthung zu finden. Wenn man eine hinreichende Menge Kieselguhr, sogenannte Infusorienerde, mit alkoholischer Lösung irgend einer Anilinfarbe schüttelt, das Gemisch hierauf mit etwas Wasser versetzt und das Ganze dann auf ein Papierfilter bringt, so fliesst die Flüssigkeit vom Filter völlig ungefärbt ab, während das Pigment von der Kieselguhr festgehalten wird. —

Anilinschwarz.

Das Anilinschwarz bildet in der Klasse der Anilinfarben eine für sich geschlossene Abtheilung, denn sein Verhalten gegen chemische und physikalische Agentien geben demselben ein eigenthümliches Gepräge. Statt es, wie die anderen Anilinfarben, Rosanilin, Mauveïn, Bleu de Lyon u. A., in Fabriken darzustellen, muss man direkt die Faser selbst mit der farblosen Mischung tränken, an welcher erst durch gegenseitiges Wirken der einzelnen Agentien die Bildung der schwarzen Farbe vor sich geht.

Eine andere dem Anilinschwarz eigenthümliche Eigenschaft ist die geringe Affinität zur thierischen Faser, während es sich mit der Pflanzenfaser sehr rasch bindet.

Die Bildung des Anilinschwarz war schon Fritzsche bekannt, welcher bemerkt, dass wenn zu Anilinchlorhydrat eine Lösung von Kaliumchlorat zugesetzt werde, in einer gewissen Zeit sich ein sehr dunkel indigblauer Niederschlag bilde, der nach der Formel $C_{24}H_{10}N_2 . ClO$ (?) zusammengesetzt sei.

Dieselbe Verbindung erhielt Hofmann als er Chlorsäure auf Anilinchlorhydrat wirken liess.

Wilm war der Erste welcher von dieser Reaktion den Gebrauch beim Färben machte. Indem er durch ein, aus chlorsaurem Kali und Anilinchlorhydrat bestehendes farbloses Farbebad Baumwollstoffe durchnahm, bemerkte er, dass sich in kurzer Zeit dieselben dunkelgrün färbten. Dieses Grün verdankt seine Farbe nur der Säure, welche ihm anhaftet, denn wird der Stoff durch ein alkalisches Bad genommen, so ändert sich die Farbe in ein bläuliches Grau.

Calvert, Löwe und Clift verwendeten diese Reaktion zum Druck in folgender Weise: 60 Ko. Stärke, 3 Ko. Anilinchlorhydrat oder -tartrat, 1 Ko. chlorsaures Kali, werden gemischt und aufgedruckt, dann 24—48 Stunden an der Luft aufgehängt, wobei die Stoffe eine tief dunkelgrüne Farbe annehmen; schliesslich lässt man die Waare durch ein Sodabad passiren.

Die in dieser Weise erhaltenen Farben, welche unter dem Namen „Emeraldin", und „Azurit" bekannt sind, besitzen gegenwärtig kein industrielles Interesse mehr, in Folge ihrer matten, stumpfen Farbennüancen, die sie bieten.

E. Kopp studirte die verschiedenen Vorschriften und stellte fest, dass die Nüance von der Acidität oder Neutralität der Mischung abhängt; dass die auf der Faser entwickelten Farben sehr solid sind und sowohl dem Sonnenlichte wie auch der Seife und allen Operationen der Türkischrothfärberei widerstehen, und dass Reduktionsmittel ohne jede Wirkung auf dieselben sei. Er beobachtete das Entstehen des Emeraldins auch unter anderen Umständen, so unter Anderem bei der Einwirkung von Ferrocyankalium oder Eisenchlorid. Diese letzte Reaktion hatte unabhängig von Kopp, Jules Persoz beobachtet und mitgetheilt.

Scheurer-Kestner erhielt das Emeraldin durch Behandeln des Anilinchlorhydrates mit Manganhyperoxyd oder mit salpetersaurem Eisenoxydul.

Chr. Lauth löste zu gleichem Zwecke 1 Theil Anilin in 10 Theilen Chlorwasserstoffsäure und 100 Theilen Wasser und setzte dieser Lösung nach und nach 2 Theile Bariumhyperoxyd zu.

Soweit war man gekommen als am 28. Januar 1863 J. Lightfoot in England ein Patent auf Anilinschwarz nahm.

J. Lightfoot mischte zum Druck 1 Liter Stärke, 25 Gramm chlorsaures Kali, 50 Gramm Anilin, 50 Gramm Chlorwasserstoffsäure, 50 Gramm Kupferchloridlösung von 1,44 spec. Gew., 25 Gramm Chlorammonium, 12 Gramm Essigsäure zusammen. Die bedruckten Zeuge wurden vorsichtig 2—3 Tage lang in freier Luft oder in der Oxydationskammer aufgehängt. Der anfangs farblose Druck nimmt nach und nach eine tief dunkelgrüne Farbe an. Es genügt die Stoffe zu waschen oder durch ein schwaches Alkalibad zu nehmen, um ein schönes Blauschwarz hervorzurufen.

Die Schönheit dieser Farbe, ihre Solidität, Wohlfeilheit, haben der Erfindung Lightfoot's bald allgemeine Verwendung gesichert. Leider kleben dem Verfahren eine ganze Menge von Uebelständen an, die eine allgemeine Anwendung nicht zulassen. So zerstört die sehr sauere Farbe das Gewebe; zersetzt sich rasch schon während des Druckes; endlich greift sie die stählernen Abstreicher der Walzen-Druckmaschine an, macht dieselben allmälig unbrauchbar, indem sich auf dieselben metallisches Kupfer ablagert, diese leicht brechen, sowie zu Strichen Anlass geben, ein Uebelstand, der um so schwerer wiegt, als er erst nach geschehenem Druck, respective Oxydation zu bemerken ist, aber nicht mehr gut gemacht werden kann, da das einmal aufgetragene Schwarz durch kein chemisches oder mechanisches Mittel entfernt werden kann.

Camil Köchlin beseitigte diesen Uebelstand dadurch, dass er die Gewebe erst mit einer Kupferlösung tränkte und dann auf dieselben eine Mischung von chlorsaurem Kali und Anilinchlorhydrat druckte. Durch diese Behandlung wurde zwar der vorbemerkte Uebelstand behoben, aber die Anwendbarkeit der Farbe war dann auf einige wenige Artikel beschränkt, weil nicht alle Farben, ohne matt zu werden und ihr Ansehen zu ändern, der Einwirkung der Kupfersalze ausgesetzt werden können.

Cordillot ersetzte die Kupfersalze durch das Ferricyan-

ammonium und begegnete so manchen Uebelständen, welche dem ursprünglichen Verfahren ankleben; aber die Vortheile dieses Verfahrens werden wieder durch andere Nachtheile aufgehoben. Die Farbe vertheuert sich, sie zersetzt sich sehr rasch vor dem Druck; es kommen ferner Unregelmässigkeiten bei der Oxydation der Farbe auf dem Gewebe vor, die bei gewissen Artikeln weder regulirt noch nach der Fabrikation aufgehalten werden können, denn es ist in der Regel schwierig, in den gewöhnlichen Trockenräumen der Zeugdruckereien jenen Wärmegrad zu erzielen, welcher zu ihrer Oxydation nöthig ist. Hierdurch entsteht eine Ungleichheit im Farbeton, welcher an allen dem Licht ausgesetzten Stellen dunkler wird, während er in den inneren Falten heller bleibt. Ueberdiess löst sich die Farbe beim Appretiren und Waschen der Stücke oft stellenweise ab.

Dieses Schwarz liess man der vorbemerkten Nachtheile wegen ziemlich lange unbenützt, bis dasselbe zur Zeit der Einführung der mit Krappextrakt und mit künstlichem Alizarin erzeugten Farben, welche ein, beim Dämpfen fixirendes Schwarz nothwendig machten, wieder aufgenommen wurde. Bei der Darstellung desselben benutzte man bisher Ferrocyan- oder Ferricyankalium (gelbes oder rothes Blutlaugensalz) oder Ferrocyan- oder Ferricyanammonium, und es bildet sich dabei in jedem Falle Ferrocyanwasserstoff- oder Ferricyanwasserstoff-Anilin. Wehrlin hat diese Verbindungen nun für sich dargestellt.

a) Ferrocyanwasserstoff-Anilin $(C_6H_7N)_2 . H_2(C_3N_3Fe)$. Derselbe stellte dasselbe dar, indem er zunächst aus einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz durch Zusatz von Weinsäure das Kali soviel als möglich in Form von Weinstein abschied und so Ferrocyanwasserstoffsäure (von 23° B.) bereitete, und dass er dann Anilin in derselben auflöste, wobei man die Temperatur von + 50° C. nicht überschreiten darf. Man wendet die Säure am besten im schwachen Ueberschusse an; das Ferrocyanwasserstoff-Anilin krystallisirt dann beim Erkalten der Flüssigkeit in reichlicher Menge heraus. Es bildet weisse Blättchen, welche, bei gewöhnlicher Temperatur rasch

getrocknet, sich sehr lange unverändert erhalten, mit der Zeit aber sich schwärzen, selbst in verschlossenen Gefässen. Diese Verbindung liefert ein sehr schönes Schwarz, welches sich durch einfaches Dämpfen ohne vorhergehende Oxydation fixiren lässt. Man fügt, um die Mischung für Schwarz zu erhalten, der mit gewöhnlicher oder gerösteter Stärke verdickten Lösung des Ferrocyanwasserstoff-Anilins Salmiak und chlorsaures Kali hinzu. Die Farbe druckt sich gut, greift die Rakeln nicht an und beschädigt das Gewebe nicht. Sie lässt sich acht Tage lang und noch länger ohne Zersetzung aufbewahren. Dieselbe Farbe in verdünntem Zustande giebt ein sehr schönes Grau, welches die Einwirkung von Seife und Chlor verträgt. Ein sehr intensives Schwarz erhält man auch, indem man einer mit gerösteter Stärke verdickten Lösung von chlorsaurem Anilin Ferrocyanwasserstoff-Anilin hinzufügt. Das eine wie das andere Schwarz wird an der Luft nicht grünlich, wie das Schwarz mit Schwefelkupfer, lässt sich neben Albumin-, Krappextrakt-, und Alizarinfarben drucken ohne farbige Ränder zu geben, und verträgt kochendes Seifenwasser und Chlor ebensogut, wie das gewöhnliche Schwarz. Ferrocyanwasserstoff-Anilin, dem Dampfschwarz aus Blauholz beigemischt, vermehrt dessen Intensität und Aechtheit. Eine Lösung desselben, mit gerösteter Stärke verdickt und aufgedruckt, giebt nach 24stündiger Oxydation und einer Passage durch Kalibichromat ein ziemlich echtes Grau.

b) Ferricyanwasserstoff-Anilin $(C_6H_7N)_3 . H_3(C_6N_6Fe)_2$. Man erhält dasselbe, indem man aus rothem Blutlaugensalz durch Abscheidung des Kalis mittelst Weinstein Ferricyanwasserstoffsäure (von 24°—26° B.) darstellt und in derselben Anilin auflöst. Es bildet violetschwarze Blättchen und ist im Wasser leicht löslich. Es giebt auf dieselbe Weise wie die Ferrocyanverbindung, ein sehr schönes Schwarz, welches bei gleicher Concentration der Farbe viel intensiver ist, als das mit der Ferrocyanverbindung dargestellte; die aus ihm bereitete Farbe hält sich aber nicht so gut.

Ernst Schlumberger bemerkt über denselben Gegenstand Folgendes: Da das Ferrocyanwasserstoff-Anilin schwer

löslich in Wasser ist (seine gesättigte Lösung zeigt am Baume'-schen Aräometer ungefähr 3,75°), so kann man es durch Zersetzung einer Lösung von Blutlaugensalz mit salzsaurem Anilin darstellen, wobei es sich fast vollständig abscheidet, während Chlorkalium gelöst bleibt, und diese Bereitungsmethode ist einfacher und wohlfeiler, als die von Wehrlin angegebene. Man verfährt dabei in folgender Weise: 2 Ko. Anilin werden mit 2 Ko. Chlorwasserstoffsäure von 19° B. vermischt. Andererseits löst man 2 Ko. 400 gelbes Blutlaugensalz in 4 Ko. 100 kochendem Wasser. Wenn diese Lösung bis + 56° C. erkaltet ist, und bevor sie zu krystallisiren beginnt, fügt man ihr die Anilinmischung, welche sich vorher gänzlich wieder abgekühlt haben muss, hinzu. Indem man dieses Gemisch nun vollständig erkalten lässt, erhält man ein Magma von Ferrocyanwasserstoff-Anilin in kleinen blassgelben Krystallen. Man bringt dasselbe auf ein Filter und lässt abtropfen; dies ist für die Verwendung des Salzes in der Druckerei hinreichend; das Trocknen desselben würde auch im Grossen schwer ohne theilweise Zersetzung zu bewirken sein. Die abgetropfte Masse beträgt ungefähr 4 Ko. 700. Das feuchte Salz hält sich einige Tage unzersetzt, besonders wenn es vor dem Lichte geschützt ist, welches es violet färbt. Nach längerer Zeit zersetzt es sich aber vollständig; eine vor zwei Jahren bereitete Probe dieses Salzes fand Schlumberger in eine erdige, schwarze Masse, wahrscheinlich ein Gemenge von Anilinschwarz und Berlinerblau, verwandelt. Die geringe Haltbarkeit des Ferrocyanwasserstoff-Anilins verhindert aber die Anwendung desselben in der Druckerei nicht; man darf es nur nicht für längere Zeit als einige Tage in Vorrath bereiten. Um eine Mischung für Schwarz zu erhalten, braucht man nur dem verdickten chlorsauren Anilin etwa 10% feuchtes Ferrocyanwasserstoff zuzusetzen.

Auch A. Kielmayer bespricht das mit ferrocyanwasserstoffsaurem Anilin hergestellte Anilinschwarz; er bemerkt, dass seit einigen Jahren sich nachstehende Vorschrift für Dampfanilinschwarz Eingang in den Fabriken verschafft habe. Es werden danach 14 Theile Weinsäure, 5,2 Theile chlorsaures

Kali, jedes für sich, zusammen in 70,3 Theilen kochenden Wassers gelöst und vermischt, und zur heissen Lösung beider 10,5 Theile Anilinöl zugefügt. Beim Erkalten krystallisirt Weinstein aus, die überstehende klare Lösung zeigt $9^1/_2$ % B., wird bei + 75° bis 80° C. mit 10% ihres Gewichtes an Weizenstärke verdickt und kann in dieser Form vorräthig gehalten werden. — Andererseits werden 18,5 Theile schwefelsaures Ammoniak in 20 Theilen Wasser, ebenso 52 Theile Ferrocyankalium in 104 Theilen heissem Wasser gelöst und heiss zusammengegeben. Schwefelsaures Kali krystallisirt heraus, Ferrocyanammonium bleibt in Lösung, natürlich nicht absolut rein, so wenig wie das chlorsaure Anilin. — Unmittelbar vor dem Druck werden 22,5 Theile der frischen Ferrocyanammoniumlösung zu 100 Theilen des verdickten und wieder auf + 50° C. erwärmten chlorsauren Anilins gegeben, und ist die Druckfarbe hiermit fertig. Dieses Dampfanilinschwarz ist nur ein Nothbehelf und hält A. Kielmayer seine Vorschrift als sicherer und vortheilhafter. Nach derselben werden 5 Theile Weinsäurekrystalle gelöst in 10 Theilen kochendem Wasser, ebenso 4 Theile chlorsaures Kali in 12 Theilen kochendem Wasser, beides heiss vermischt, dann 20 Theile kalten Wassers und 3 Theile Anilinöl zugegeben. Die Verhältnisse von Wasser, Säure und Salz sind derart gewählt, dass der auskrystallisirte Weinstein mit Schwefelsäure keine Chlorsäurereaktion giebt, dass die Chlorsäurelösung vor dem Zusatz des Anilinöles farblos ist und keinen Chlorgeruch zeigt und dass der Zusatz des Anilinöls weder eine violette, noch eine braune, sondern eine hellgelbe Färbung hervorbringt. Dass auch das Verhältniss zwischen Säure und Anilinöl richtig getroffen ist, zeigt sich daran, dass die Flüssigkeit durch Kupfervitriollösung nicht getrübt wird, während diese Trübung bei einem nur wenig erhöhten Anilinölgehalt sogleich eintritt. Die Lösung des chlorsauren Anilins zeigt $6^3/_4$° B. Andererseits hält man sich eine Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure vorräthig, welche nach dem im Woll- und Halbwolldruck wohlbekannten Verfahren hergestellt ist. In 14 Theilen Wasser werden 3 Theile englische Schwefelsäure verdünnt, und nach vollständigem Erkalten 7 Theile Ferrocyan-

kalium in groben Stücken in die verdünnte Säure eingehängt. Nach einigen Tagen ist die gelbe Farbe der Krystalle verschwunden, an ihre Stelle ist ein Krystallbrei von schwefelsaurem Kali getreten. Die Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure ist nicht rein, schon weil die Schwefelsäuremenge dem Kaliumgehalt des gelben Blutlaugensalzes nicht voll entspricht; aber die Verunreinigung durch wenig unzersetztes blausaures oder durch schwefelsaures Kali schadet in der Farbe nicht. Zu 100 Theilen dieser Ferrocyanwasserstoffsäure giebt man 128 Theile Wasser und 20 Theile Anilinöl, welches sich darin kalt auflöst. Auch diese Lösung von ferrocyanwasserstoffsaurem Anilin lässt sich vorräthig halten. Das Dampfanilinschwarz endlich hat folgende Zusammensetzung:

{ 34 Theile obiges chlorsaures Anilin
{ 12 Theile Lösung von Ferrocyananilin
{ 34 Theile Wasser
{ 12 Theile Tragantschleim (128 Gramm im Liter).

Alles kalt zusammengegeben, zeigt das Schwarz am ersten Tag eine hellolivgelbe Nüance, die sich allmählig verdunkelt, ohne dass in den ersten 8 Tagen ein Einfluss auf die Druckfähigkeit der Farbe oder auf ihre Entwickelung beim Dämpfen oder auf die Festigkeit des Gewebes zu bemerken wäre. Der Salmiak ist absichtlich weggelassen, um vor einem etwaigen Austreten der Farbe während des Dämpfens gesichert zu sein. Die angegebene Verdickung ist für eine Bodenfarbe berechnet; die 34 Theile Wasser erlauben jedoch der Farbe soviel Verdickungsmittel, z. B. 9 Theile Stärke, zu incorporiren, dass sie als Eindruck- und als Walzenfarbe benutzt werden kann. Einer solchen stark verdickten Farbe lässt sich ein kleiner Ueberschuss von Anilinöl zufügen, wodurch die Sicherheit und Ausgiebigkeit der Farbe noch erhöht wird. Nach dem Dämpfen wird gewaschen und nach Belieben ein Wasserglas- oder Seifenbad gegeben. —

In den ersten Tagen des Jahres 1864 wurde das Verfahren von Ch. Lauth, welches allgemein als praktisch angesehen wird, bekannt. Lauth erkannte nach vielen und verschieden

angestellten Versuchen, dass die Gegenwart von Kupfer oder eines anderen leicht reducirbaren Metalles unersetzbar zur Bildung des Schwarz sei, und dass, wie seine späteren Versuche nachwiesen, die Anwendung der bis zu jener Zeit verwendeten Kupfersalze unmöglich ist, weshalb er zu einer Verbindung griff, welche während des Druckens unlöslich, unwirksam, nach dem Druck aber löslich und wirksam werde. Diese Verbindung ist das Schwefelkupfer, welches man in den Druckereien auf folgende Weise darstellt: Man löst in der Kälte 1 Ko. Schwefelblumen in 4 Ko. Aetznatron von 38° B. auf, giesst die erhaltene Flüssigkeit in eine auf + 80° C. erwärmte Auflösung von 5 Ko. Kupfervitriol in 120 Litern Wasser und sammelt das gefällte Schwefelkupfer auf einem Filter. Die Vorschrift von Ch. Lauth lautet: 10 Liter Stärkekleister, 350 Gramm chlorsaures Kali, 300 Gramm Schwefelkupfer in Teigform, 300 Gramm Chlorammonium und 800 Gramm Anilinchlorhydrat. — Die mit dieser Mischung bedruckten Zeuge werden in die Oxydationskammern gebracht, hierauf mit Wasser allein gewaschen oder durch ein Alkalibad gezogen, worauf sich das Schwarz vollends entwickelt.

Camil Köchlin ersetzt das Anilinchlorhydrat durch das Anilintartrat, ein Salz, welches sich durch seine absolute Unschädlichkeit selbst gegen das feinste Gewebe auszeichnet und ausserdem gegenüber dem Chlorhydrat die wichtige Eigenschaft, die Mordants mit denen es beim Druck in Berührung kommt, nicht anzugreifen besitzt. Das Anilintartrat ist wohl für sich allein nicht in der Lage, das Schwarz hervorzubringen, in Verbindung mit einer entsprechenden Menge eines Ammoniaksalzes wird dasselbe nach und nach zersetzt und in Chlorhydrat umgewandelt. Camil Köchlin bereitet seine Farbe in folgender Weise: Man kocht 10 Liter Wasser mit 2 Ko. Stärke, 2 Ko. Dextrin, 2 Ko. Anilin, 1 Ko. Chlorammonium, 1 Ko. chlorsaurem Kali. Der kalten Mischung wird knapp vor der Verarbeitung zugesetzt 1 Ko. Schwefelkupfer und 2 Ko. Weinsäure. —

Wie viel Vorschriften auch in der letzten Zeit zur Darstellung des Anilinschwarz veröffentlicht worden sind, so kann

man fest behaupten, dass ohne Schwefelkupfer kein Anilinschwarz hergestellt werden könne.

A. Paraf bildet das Anilinschwarz aus kieselflusssaurem Anilin und chlorsaurem Kali, und zwar in folgender Weise: In einer wässerigen Lösung von Kieselflusssäure, welche 8° B. zeigt, löst man salzsaures Anilin auf; die so erhaltene Lösung, gehörig verdickt und auf dem mit chlorsaurem Kali vorbereiteten Baumwollzeug gedruckt, giebt das Schwarz durch die beim Fixiren erfolgende Oxydation. Die Vorbereitung des Gewebes mit chlorsaurem Kali ist nur dann erforderlich, wenn man das Unterlagtuch beim Walzendruck ersparen will, hat man hingegen besondere Unterlag-Drucktücher für diesen Zweck, so wird das chlorsaure Kali der Farbe selbst zugesetzt und das Gewebe bedarf keinerlei Vorbereitung. — Beim Fixiren mittelst einer Temperatur von + 32° bis 35° C. ist der Vorgang nun folgender: Die Kieselflusssäure bildet mit dem Kali des chlorsauren Kali kieselflusssaures Kali, die Chlorsäure wird in Freiheit gesetzt, und 1 Theil derselben, welcher auf die Salzsäure des salzsauren Anilins wirkt, erzeugt ein Gemisch von freiem Chlor und den Zwischenverbindungen von Chlor und Sauerstoff, welches gemeinschaftlich mit dem anderen Theile der Chlorsäure auf das Anilin des salzsauren Anilins wirkend, das Schwarz bildet. — Man kann sich leicht von der Richtigkeit dieser Angaben überzeugen, indem man in folgender Weise verfährt: Man bereitet vorerst kieselflusssaures Anilin, indem man in der Wärme Anilin in einer wässerigen Lösung von Kieselflusssäure auflöst. Durch Erkalten erhält man eine Masse, welche aus glänzenden Schuppen von kieselsaurem Anilin besteht, das im Wasser sehr löslich ist. Setzt man einer wässerigen Lösung dieses kieselflusssauren Anilins eine Lösung von chlorsaurem Kali zu, so wird man kieselflusssaures Kali und chlorsaures Anilin erhalten. Diese Lösung von chlorsaurem Anilin kann man zum Sieden bringen ohne dass sich darin eine Spur von Schwarz zeigt. Man braucht aber nur einen oder zwei Tropfen Salzsäure zuzusetzen, damit sofort ein schwarzer Niederschlag gebildet wird. Dieses Schwarz gewährt den Vortheil, dass es neben allen Farben der Krapp-, Garancin-,

oder Alizarinartikel aufgedruckt werden kann, ohne Contouren zu erzeugen; man verfährt genau so wie mit einem Campecheholz-Schwarz, indem man auf dieselbe Weise fixirt, kuhkothet, färbt, seift etc. Im Krapp zieht dieses Schwarz gar nicht an, denn es enthält keine Spur von einem Metalloxyd und ist folglich viel wohlfeiler als das bisher dargestellte. Es hat überdies den grossen Vorzug, an der Luft nicht grünlich zu werden.

Rosenstiehl empfiehlt das chlorsaure Ammoniak in Verbindung mit Salmiak als Oxydationsmittel, das ein schönes Schwarz geben und die Gewebe nicht angreifen soll. Später bekennt jedoch Rosenstiehl selbst, dass bei seinem Produkt doch die Entstehung des Farbstoffes durch die Wirkung von Kupfer bedingt sei. Man erhält nämlich nur in dem Falle, wenn man mit einer Metallplatte druckt, oder auch, wie dies gewöhnlich geschieht, die Farbe in kupfernen Gefässen bereitet, ein schönes Schwarz. In Uebereinstimmung hiermit bekam Lauth schon vor Rosenstiehl nie das Paraf'sche Schwarz wenn er die Farbe in Porzellangefässen zusammenstellte und auch ohne Verwendung von Metall auf das Zeug auftrug. Die Menge Kupfer, welche nöthig ist um der Paraf'schen Farbe die Eigenschaft schwarz zu färben zu geben, ist übrigens höchst gering und lässt sich weder durch Schwefelammonium, noch durch Ferrocyankalium entdecken. Dennoch ist die Menge Kupfer, so gering sie auch sein mag, unbedingt nothwendig, um Schwarz zu entwickeln. In der Asche von Stoffen, die mit Schwarz bedruckt waren, hat Lauth Kupfer in ziemlichen Mengen nachweisen können. — Rosenstiehl liess sowohl das von ihm, als das von Paraf empfohlene Schwarz mit Handformen aufdrucken, wobei alle Vorsichtsmaassregeln getroffen wurden, um die Gegenwart des Kupfers zu vermeiden. Auf dasselbe Baumwollzeug wurde gleichzeitig ein Normalschwarz mit Schwefelkupfer gedruckt, wonach man die Proben der für Anilinschwarz allgemein üblichen Behandlung unterzog. Die zwei ersten Gemische gaben nur eine schmutzigblaue Farbe während das Normalschwarz sich gut entwickelte. Es ist daher gewiss, dass weder das Schwarz mit Chlorsäure, noch das mit

chlorsaurem Ammoniak sich ohne die Gegenwart des Kupfers entwickelt. Das chlorwasserstoffsaure Anilin nimmt mehr Kupfer auf als das chlorsaure Ammoniak, ist daher auch den Walzen schädlicher. Je mehr Kupferverbindung eben in lösliche Form übergeführt wird, desto stärker werden die Walzen angegriffen. Das ist auch der Grund, warum man sobald von der Anwendung löslicher Kupfersalze, wie Grünspan, bei der Zusammenstellung der Schwarzmischung abging und sich dem Schwefelkupfer zuwandte. Man glaubte mit Lauth, dass das Kupfersalz das Zwischenmittel zwischen dem oxydirenden Medium und der oxydirbaren Substanz sei. Dies ist jedoch nicht der Fall. Rosenstiehl fand nämlich bei der Untersuchung, ob das Kupfersalz auf das chlorsaure Ammoniak wirkt, dass dieses letztere Salz sehr beständig ist und sich erst bei + 35° C. zersetzt, dass diese Zersetzung aber unverhältnissmässig schneller in Gegenwart eines Kupfersalzes vor sich geht. Es bildet sich hierbei chlorsaures Kupferoxyd, das sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, hingegen rasch bei + 35° C. Dieses Salz wirkt auch rascher als alle anderen chlorsauren Verbindungen auf das Anilinsalz. — Welche Rolle das Kupferchlorat in den für das Anilinschwarz vorgeschlagenen Gemischen spielt, lässt sich nach den gemachten Erfahrungen leicht denken. Das als schwefelsaures Salz oder als Chlorid ursprünglich vorhandene Kupfer geht eine doppelte Zersetzung mit dem chlorsauren Ammoniak ein; ist aber das chlorsaure Ammoniak einmal zersetzt, so hinterbleibt entweder Kupferchlorid oder Kupferoxyd, welches wieder in Chlorat übergehen muss, damit die Oxydation fortdauert. Es lässt sich nun annehmen, dass in der Druckfarbe für Anilinschwarz sich chlorsaures Kupferoxyd bilde und das salzsaure Anilin durch dieses Chlorat oxydirt wird. Das Kupferchlorat wirkt unter allen Chloraten am kräftigsten auf das Anilin, aber nicht durch das Kupferoxyd, sondern durch Ozonabgabe. —

Rosenstiehl liefert (im Bullet. de la soc. chim. 1876 XXV Nr. 7 p. 356) weitere Beiträge zur Theorie der Anilinschwarzbildung. Von den drei Substanzen, welche an der Bildung des Anilinschwarz theilnehmen, den Chloraten,

den Anilinsalzen und den Metallsalzen, sind es namentlich die letzteren, über deren Bedeutung am meisten discutirt worden ist. Für die zum Drucken bestimmten Schwarze wurde seit der Entdeckung dieses Farbstoffes vorzugsweise das Kupfer benutzt. Die älteste Theorie, welche zur Erklärung der eigenthümlichen Einwirkung dieses Metalles aufgestellt worden ist, gründet sich auf die Eigenschaft des Kupfers, zwei Reihen von Salzen, eine Oxydul- und eine Oxydreihe, zu bilden. Man nimmt an, dass bei der Berührung des Anilinsalzes das Kupferoxydsalz zu Kupferoxydulsalz reducirt wird, den Sauerstoff an das Anilin abtritt und so das Schwarz erzeugt. Das reducirte Kupfersalz verwandelt sich in Berührung mit dem Chlorate wieder in Oxydsalz und kann dann wieder von neuem seine oxydirende Wirkung auf das Anilinsalz äussern, so lange noch vom letzteren oder vom Chlorat vorhanden ist. Rosenstiehl glaubt bereits früher gezeigt zu haben, dass diese Theorie, so einleuchtend sie auch durch ihre Einfachheit erscheint, in ihren Consequenzen doch nicht stichhaltig sei. Indem er die Rolle des Kupfers eingehender studirte, hat er eine Theorie der Bildung des Anilinschwarz aufgestellt, welche bis jetzt noch keine Beachtung gefunden hat. Einige neuerlich angestellte Versuche bestätigen aber so vollkommen die aus seinen früheren Untersuchungen gezogenen Schlüsse, dass nach seiner Ansicht auch die letzten Zweifel dadurch gehoben sind: Sie führen zu einer ausserordentlich einfachen Theorie. Bevor Rosenstiehl zur Beschreibung seiner Versuche übergeht, resumirt er die älteren Arbeiten, um den Stand der Frage im Jahre 1865 darzulegen, aus welchem jene seine damaligen Arbeiten datiren. Das von John Lightfoot im Jahre 1863 zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Geweben vorgeschriebene Gemenge enthält grosse Mengen eines löslichen Kupfersalzes, dessen Gegenwart bei dem Drucken mancherlei Unbequemlichkeit bietet. Die Wichtigkeit des Gegenstandes hat seitdem mehrfache Mittel zur Abhülfe dieses Uebelstandes finden lassen. Ausser der hauptsächlichsten von Ch. Lauth herrührenden Verbesserung, welcher das unlösliche Schwefelkupfer durch lösliche Salze desselben Metalls ersetzte, sind verschiedene Gemische vorgeschlagen worden,

welche nach der Ansicht ihrer Urheber ein Schwarz ohne Mitwirkung von Kupfer geben sollen. Das erste dieser Art rührt von Paraf her und besteht aus einem Anilinsalze, chlorsaurem Kalium und Kieselfluorwasserstoffsäure, welche letztere die Salzsäure abscheiden soll; nach Paraf's Ansicht ist es diese Säure, sowie das Chlor und die intermediären Sauerstoffverbindungen desselben, welche durch ihre Einwirkung auf das Anilinsalz das Schwarz erzeugen. Zur Stütze dieser Ansicht führt Paraf folgenden Versuch an: Man bereite eine Lösung von neutralem Anilinchlorat durch Wechselzersetzung von krystallisirtem kieselfluorsaurem Anilin und chlorsaurem Kalium; diese Lösung kann zum Sieden erhitzt werden, ohne sich zu verändern; wenn man aber nur 1 oder 2 Tropfen Salzsäure hinzufügt, so entsteht sogleich ein reichlicher Niederschlag von Schwarz. Die Idee, welche Paraf hierbei geleitet hat, ist zum Theil richtig, wie sich weiter unten zeigen wird; allein die Erscheinung verläuft nicht so, wie er annimmt, und die Chlorsäure genügt nicht, um das Anilin unter den beim Arbeiten im Grossen stattfindenden Bedingungen in Schwarz zu verwandeln. Bei der Erzeugung des Schwarzes nach dem Verfahren von Paraf wirkt immer eine Substanz mit, deren Gegenwart und Bedeutung dem Genannten entgangen sind. Rosenstiehl hat sich in demselben Irrthum befunden, als er einen Monat nach Paraf eine Notiz über die Erzeugung von Anilinschwarz und über das chlorsaure Ammoniak als Oxydationsmittel veröffentlichte. Indem er in den Zersetzungsprodukten der Chlorsäure die Ursache der Schwarzbildung suchte, wandte er Chlorate von geringerer Beständigkeit an, nämlich neutrales Anilinchlorat für sich oder mit Anilinchlorat in verschiedenen Verhältnissen gemengt, besonders aber Ammoniumchlorat. Das letztere zersetzt sich in wässeriger Lösung freiwillig in Stickstoff, Sauerstoff und Chlor oder in Sauerstoffverbindungen des Chlors und erschien deshalb besonders geeignet, um die Anilinsalze ohne Mitwirkung von Kupfer in Schwarz überzuführen. Er erhielt auf diese Weise, indem er ein Gemenge von Anilinchlorhydrat und Ammoniumchlorat aufdruckte, ein schönes Schwarz, welches das Gewebe sehr wenig angriff.

Da er kein Kupfer zu seiner Mischung nöthig hatte, so hielt er dieses Metall für entbehrlich.

Trotzdem war bei den damaligen Versuchen eine Fehlerquelle vorhanden, welche Rosenstiehl bald entdeckte. Als nämlich die Farbenmischung vergleichsweise für den Handdruck und den Walzendruck in Anwendung gebracht wurde, fand man, dass im ersteren Falle sich das Schwarz nicht entwickelte, während im zweiten, wo eine Berührung der Farbenmischung mit dem Metalle der Walze (welche in der Regel aus Kupfer oder Bronze besteht) stattfand, das Schwarz sehr intensiv auftrat. Dieser Versuch, welcher auch mit der Paraf'schen Mischung wiederholt und in sehr verschiedener Weise variirt wurde, liess erkennen, dass die Gegenwart einer sehr geringen Menge Kupfer doch für die Erzeugung der Farbe unentbehrlich sei, mag in der Mischung freie Chlorsäure oder ein Chlorat vorhanden sein. Rosenstiehl studirte nun die Rolle, welche das Kupfer spielt, genauer und erkannte dabei, dass die zu jener Zeit angenommene Theorie mit den Thatsachen nicht im Einklange war. Diese Theorie setzt nämlich voraus, dass die Reaktion mit der Reduktion des Kupferoxydsalzes zu Oxydulsalz beginne. Die Gegenwart des letzteren in einem Gemenge kann leicht erkannt werden, denn die Kupferoxydulsalze besitzen die Eigenschaft, Kohlenoxyd zu absorbiren, während die Anilinsalze diese Reaktion nicht verhindern. Indem er sich dieses Gases als Reagens bediente, konnte er feststellen, dass weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei der der Farbebäder eine Wechselwirkung zwischen dem Kupferoxydsalze und dem Anilinchlorhydrate statt hat; erst bei Siedehitze entsteht ein schwarzer Niederschlag und Kohlenoxyd wird absorbirt. — Wenn man ferner ein Gemenge eines Kupferoxyd- und eines Anilinsalzes auf Zeug druckt, so erhält man kein Schwarz, was der Fall sein müsste, wenn die Reduktion durch das Anilinsalz selbst erfolgte; denn man weiss, dass die Kupferoxydulsalze den Sauerstoff der Luft absorbiren. Der folgende Versuch zeigt, dass das Kupferoxydsalz überhaupt nicht als Vermittler zwischen dem Anilinsalze und dem oxydirenden Agens dient. Man hing Zeugstücke mit Anilinsalz imprägnirt in Kästen, welche Luft mit etwas Ozon

oder Chlor enthalten, worauf sehr rasch Schwarz entstand; stellte man vergleichsweise dieselben Versuche mit einem Gemenge von einem Anilinsalze und Kupfer an, so entwickelte sich bei beiden Parallelversuchen das Schwarz ganz in derselben Weise als wenn das Kupfer völlig ohne Einfluss wäre. Coquillon wie Goppelsröder haben seitdem diese Beobachtung bestätigt, indem sie das Anilinschwarz einfach durch Electrolyse erzeugten. Es sei also nun, sagt Rosenstiehl, erwiesen, 1) dass unter den Bedingungen, welche bei der Schwarzerzeugung im Grossen statthaben, keine Reaktion zwischen den alkalischen Chloraten oder der Chlorsäure und dem Anilinsalze erfolgt; 2) dass ebensowenig das letztere auf das Metallsalz einwirkt.

Es blieb nun noch übrig zu untersuchen, welche Wirkung zwischen dem Metallsalze und dem Chlorate stattfindet. Um sich den im Grossen geltenden Bedingungen möglichst zu nähern, wurden die Zeugstücke mit reinem chlorsaurem Ammoniak oder mit demselben Salze und etwas Kupfersalz imprägnirt, dann getrocknet und darin die Quantität Chlorat, welches in einem Quadratdecimeter des Zeuges enthalten war, nach der Methode von Bunsen bestimmt. Sodann hängte man die Zeugstücke in eine feuchte Atmosphäre von bekannter Temperatur und wiederholte die Bestimmungen. Hierbei ergab sich: 1) dass sich sowohl das reine, wie das mit Kupfer gemischte Ammoniumchlorat bei einer Temperatur von 16° C. nicht verändert; 2) dass beide bei 35° C. sich zersetzen, aber mit verschiedener Geschwindigkeit, so dass nach einer Stunde das reine Chlorat um 5,5 und das kupferhaltige Chlorat um 46 Proc. abnahm. Hieraus sieht man, dass das Ammoniumchlorat sich rascher bei Gegenwart eines Kupfersalzes zersetzt.

In Fortsetzung dieser Versuche fand Rosenstiehl, dass diese Veränderung die Bildung von Kupferchlorat zur Folge hat, welches sich in Berührung mit dem Zeuge bei 35° C., für sich aber erst bei einer höheren Temperatur zersetzt. In einem Ballon auf 60° C. erhitzt, entwickelt dieses Salz schon gelb gefärbte Dämpfe (Chlor- und Sauerstoffverbindungen desselben) und hinterlässt ein basisches Salz als Rückstand. Der folgende Versuch zeigt die oxydirenden Wirkungen des Salzes deutlich.

Man imprägnirt ein Blatt Papier mit einer Lösung von Kupferchlorat und trocknet dasselbe in einem durch Wasserdampf geheizten Raume: Das Papier entzündet sich rasch und verbrennt, während, wenn man den Versuch mit Ammon- oder Kaliumchlorat ausführt, das Papier unverändert bleibt. In Berührung mit Anilinsalzen zersetzt sich das Kupferchlorat ebenfalls leichter als für sich. Wenn man gemischte Lösungen von Anilinchlorhydrat und verschiedenen Chloraten in dasselbe Dampfbad bringt und die Temperatur desselben allmälig steigert, so sieht man in dem Gefäss, welches das Kupferchlorat enthält, bei 30° C. einen schwarzen Niederschlieg entstehen, während die übrigen Gefässe, welche andere Chlorate enthalten, bei dieser Temperatur keine Schwärzung zeigen. Alle diese Thatsachen beweisen, dass das Kupferchlorat das wenigst beständige von den Chloraten ist, über welche sich diese Untersuchung erstreckt, und dass es auf das Anilin bei einer niedrigeren Temperatur und in einer energischeren Weise wirkt als die freie Chlorsäure selbst.

Die Untersuchung Rosenstiehls über die Rolle des Kupfers bei der Bildung des Anilinschwarz (aus dem Jahre 1865) gelangt bis zu diesem Ergebnisse und schliesst mit den Worten: 1) Im Widerspruche mit der allgemeinen Annahme fungirt das Kupfer nicht als Oxydationsmittel. 2) Man kann Anilinschwarz ohne Chlorat und ohne Kupfer durch Einwirkung von Ozon, Antozon oder Chlor auf Anilinchlorhydrat erzeugen. 3) In Gegenwart eines Chlorates ist das Kupfer nöthig, es bildet sich Kupferchlorat, welches sich bei höherer Temperatur zersetzt und rascher als die übrigen Chlorate auf das Anilinchlorat einwirkt. Diesen Versuchsergebnissen nach muss es als selbstverständlich gelten, dass die Umwandlung des Anilinsalzes in Schwarz durch die Zersetzungsprodukte des Kupferchlorates erfolgt; doch findet sich diese Schlussfolgerung in der analysirten Arbeit weder direkt ausgesprochen noch bewiesen und das mag wohl dazu beigetragen haben, dass die Theorie Rosenstiehl's keine Verbreitung gefunden hat.

Durch weiteres Studium ist es nun Rosenstiehl klar geworden, dass hier noch eine Lücke auszufüllen sei, indem

auf experimentellem Wege gezeigt werden muss, dass die relative Unbeständigkeit des Kupferchlorates die wahre Ursache zur Bildung des Anilinschwarz ist. Da die Zersetzungsprodukte dieses Salzes gasförmig sind, so führte er den Versuch in folgender Weise aus: Es wurden vier Ballons genommen; auf den Boden des ersten brachte man einige Gramme trockenes Ammonchlorat, das veränderlichste der alkalischen Chlorate; in den zweiten ein Gemenge desselben Salzes mit etwas schwefelsaurem Kupfer; in den dritten Kupferchlorat allein, in den vierten endlich ein Gemenge von Vanadinchlorat und Vanadin-Salz.*) Im Inneren eines jeden Ballons wurde ein Stück Zeug mit Anilinsalz und etwas überschüssiger Base imprägnirt aufgehängt. Hiernach erhielten die drei letzten Ballons alles, was zur Entwickelung von Anilinschwarz nöthig ist; da aber die verschiedenen Körper nicht in Berührung waren, so konnte zunächst keine Reaktion stattfinden. Die vier Ballons wurden nun in ein Wasserbad gebracht, doch so, dass nur der Theil, welcher das Chlorat enthielt, eintauchte, worauf man die Temperatur allmälig steigerte. Zuerst entstand das Salz im Ballon, welcher das Vanadinsalz enthielt (bei 30° C.), dann kamen die beiden Ballons, welche die Kupfersalze enthielten; nur der Ballon mit reinem Ammoniumchlorat blieb unverändert. Hieraus folgt mit Bestimmtheit, dass es die gasförmigen, durch Zersetzung der Metallchlorate entstehenden Produkte sind, welche das Schwarz auf der Gewebsfaser erzeugen. Zur weiteren Bestätigung dieser Versuche stellte Rosenstiehl wässerige Lösungen von Chlor, unterchloriger Säure, chloriger Säure und Ueberchlorsäure her, und brachte einige C.-C. einer jeden derselben auf den Boden eines Ballons, in dessen Innerem wie beim ersten Versuche, Stoffe mit Anilinsalz imprägnirt, auf-

---

*) Das Vanadin wurde bei diesen Versuchen desshalb mit herbeigezogen, weil in den beiden letzten Jahren die Aufmerksamkeit auf dieses Metall gelenkt und in Folge dessen die eben erörterte ältere Theorie wieder neu vorgetragen worden ist. Wenn diese Theorie, wie es durch Guyard (Tamm) geschieht, auf das Vanadin angewendet wird, so gilt sie, wie oben gezeigt ist, nicht für das Kupfer, während andererseits das, was über die Unbeständigkeit des Kupferchlorats gesagt ist, ebenso auch für das Vanadat gilt.

gehängt wurden. Die Wirkung ist sehr rasch: unter dem Einflusse der Gase, welche sich alsbald in der Atmosphäre der Ballons verbreiten, entsteht das Schwarz allmälig und lässt sich durch die verschiedenen Phasen seiner Entwickelung verfolgen. Das Zeug färbt sich zuerst grün, dann wird die Farbe dunkler und zuletzt tief schwarzblau. Sie besitzt dann das Maximum an Intensität und Dauerhaftigkeit. Kaum 8 Minuten sind dazu nöthig. Lässt man die Gase noch länger einwirken, so verändert sich die Farbe in Violet, geht mehr und mehr in Roth über und nimmt rasch die Nüance an, welche dem Anilinschwarz eigen ist, das unter dem Einflusse eines Hypochlorites entstanden ist, eine Erscheinung, die wohl bekannt ist und von Köchlin näher untersucht wurde. Hiernach sind alle gasförmigen Produkte, welche bei der Desoxydation der Chlorsäure entstehen, von der unterchlorigen Säure an bis zum Chlor, fähig, das Anilinsalz ohne Berührung mit einem Metalle in Schwarz zu verwandeln. Das schönste Schwarz erhält man mit chloriger und Unterchlorsäure; das Chlor und die unterchlorige Säure wirken viel zu rasch; auch ist ihre Wirkung schwer zu regeln und das dadurch entstandene Schwarz nimmt stets einen violetten und rothen Farbton an. Mittelst dieser gasförmigen Verbindungen des Chlors kann das Schwarz mit gleicher Leichtigkeit auf Wolle und Seide wie auf Baumwolle erzeugt werden. Die verschiedenen Phasen in der Schwarzbildung der gasförmigen Chlorverbindungen sind für die Praxis von Wichtigkeit. Der grüne Farbstoff, welcher zuerst entsteht, wird durch die langsame Einwirkung, unter deren Einfluss er entstanden ist, allmälig schwarz; rascher tritt diese Umwandlung ein, wenn man die Stoffe eine kurze Zeit in eine schwache wässerige Lösung derselben Gase taucht. Auch die Chromsäure und das Kaliumdichromat besitzen diese Eigenschaft. Es folgt hieraus, dass ein saueres und deshydrogenirendes Mittel diese grünschwarze Substanz, als Emeraldin bezeichnet, in Blauschwarz d. i. in eigentliches Anilinschwarz, umwandelt. Andererseits weiss man, dass dasselbe Emeraldin durch Alkalien in Blauschwarz übergeht. Diese beiden Schwarze, welche auf entgegengesetztem Wege entstehen und in ihrem Aussehen

einander völlig gleichen, haben verschiedene Eigenschaften, denn während das letztere durch den Einfluss der schwächsten Säure zerstört wird, widersteht das erstere, welches in einem saueren Mittel entstanden ist, dem Einflusse der Säuren vollkommen. Nur Säuren oder starke Reduktionsmittel vermögen dieses Schwarz in Emeraldin zurück zu verwandeln. Nach einer neueren Mittheilung von Zürcher würde das Emeraldin eine niedrige Oxydationsstufe des eigentlichen Anilinschwarzes sein. Diese Ansicht scheint durch das Obige eine Bestätigung zu erhalten. Die Anilinschwarze, wie sie beim Färben im Grossen entstehen, besitzen eine tief grünblaue Farbe; diess ist die Farbe eines Gemenges von Emeraldin und reinem Anilinschwarz; sie werden erst durch Behandlung im alkalischen Bade rein schwarz. Die Dampfschwarze haben eine dunklere Farbe und können als weniger reich an Emeraldin betrachtet werden; bekanntlich besitzen sie weniger den Fehler des Grünwerdens als die übrigen. Die Existenz zweier Schwarze, deren Gemenge das käufliche Anilinschwarz bildet, wurde schon 1872 durch C. F. Brandt beobachtet. Indem derselbe auf die Vortheile hinweist, welche die Anwendung des chlorsauren Anilins an Stelle des damals gebräuchlichen chlorsauren Kaliums gewährt, beschreibt er diese beiden Schwarze wie folgt: das eine ist sehr beständig und widersteht fast ganz den chemischen Agentien; es ist als durch ein Chlorderivat des Anilins entstanden zu betrachten. Das andere, welches durch Oxydation eines Anilinsalzes entsteht, ist weniger beständig als das erste, wird durch die schwächsten Säuren grün, aber widersteht wie das erste vollkommen der Einwirkung der Seife. Brandt glaubt, dass die Mischung der beiden Schwarze nöthig ist, um eine passende Nüance zu erhalten. Diese Beschreibung stimmt mit den Charakteren des Emeraldins und des eigentlichen Anilinschwarz überein. Wenn es gelingt, die Einwirkung der chlorigen und Unterchlorsäure gehörig zu regeln, so wird die Frage der raschen Erzeugung eines gegen Säuren wenig empfindlichen Schwarzes gelöst sein. Rosenstiehl beschränkt sich noch auf folgende Angaben: 1) Das Schwarz entsteht bei gewöhnlicher Temperatur stets, wenn sich das

Anilinsalz in einem deshydrogenirenden Mittel, wie aktiven Sauerstoff, Chlor, und die unterhalb der Chlorsäure stehenden Oxydationsstufen des Chlors, befindet. 2) Die zur Erzeugung des Schwarzes angewandten Mischungen, welche ein Chlorat und das Salz eines aktiven Metalles enthalten, sind geeignet, aus sich heraus und in langsamer Weise die genannten Chlorverbindungen zu erzeugen, eine Wirkung, welche von der leichten Veränderlichkeit der Chlorate jener Metalle herrührt.

Der chlorsaure Baryt und der chlorsaure Kalk sind leicht löslich in Wasser, deshalb empfiehlt sich die Anwendung dieser Salze und die des chlorsauren Ammoniaks, statt des schwerlöslichen chlorsauren Kalis in der Druckerei umsomehr, als durch Schlumberger ein neuer Weg eröffnet ist zur billigeren Bereitung der chlorsauren Salze, wenn auch nicht völlig rein, so doch in einem für den Zeugdruck hinreichend reinen Zustande. Mittelst der chlorsauren Thonerde kann man die chlorsauren Salze aller Basen erhalten, die die Thonerde verdrängen, also das chlorsaure Ammoniak, den chlorsauren Kalk, den chlorsauren Baryt, das chlorsaure Natron, das chlorsaure Anilin. Um das chlorsaure Ammoniak zu erhalten, fällt man die Thonerde entweder durch Ammoniak oder durch kohlensaures Ammoniak und filtrirt; die Auflösung enthält nun chlorsaures Ammoniak mit (da die chlorsaure Thonerde etwas Alaun enthält) ein wenig schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak. Chlorsauren Kalk erhält man ebenso durch Fällung der chlorsauren Thonerde mit Kalkmilch; er fällt verhältnissmässig reiner aus, weil der entstandene schwefelsaure Kalk sich zum grossen Theil ausscheidet. Chlorsaurer Baryt auf dieselbe Art mittelst Barythydrat dargestellt wird noch reiner erhalten, weil der schwefelsaure Baryt sich vollständig mit der Thonerde ausscheidet. Das mittelst der chlorsauren Thonerde erhaltene chlorsaure Anilin enthält wegen der geringen Löslichkeit des schwefelsauren Anilins, welches sich fast vollständig absetzt, ebenfalls wenig schwefelsaures Salz. Die Bereitung des chlorsauren Anilins ohne Anwendung von Weinsäure gewährt eine erhebliche Ersparniss, und da man seit einiger Zeit Anilinschwarz mittelst chlorsauren Anilins in be-

friedigender Weise erzeugt, so giebt Brandt die zur Darstellung des Anilinschwarz gebräuchlichen folgenden drei Hauptmischungen an:

1) Sogenanntes Anilinschwarz mit Anilinsalz, bestehend aus einem Gemisch von chlorsaurem Kali, salzsaurem Anilin, Salmiak und Schwefelkupfer. Da das chlorsaure Kali 16 Theile kaltes Wasser zur Lösung bedarf, manche Farben aber eine grössere Concentration erfordern, so ist der chlorsaure Baryt, in seinem 4fachen Gewichte kalten Wassers löslich oder der chlorsaure Kalk und das chlorsaure Ammoniak, welche noch leichter löslich sind, vorzuziehen. Der chlorsaure Baryt entwickelt überdies das Schwarz viel schneller, wahrscheinlich weil die Oxydation des Schwefelkupfers zu schwefelsaurem Kupferoxyd wegen der grossen Verwandtschaft des Baryts zur Schwefelsäure bei Gegenwart desselben schneller erfolgt.

2) Sogenanntes Anilinschwarz mit Weinsäure, bestehend aus einem Gemisch von weinsaurem Anilin, chlorsaurem Kali, Salmiak und Schwefelkupfer. In dieser Mischung entsteht durch Zersetzung eines Theils des weinsaurem mit dem chlorsauren Kali ein krystallinischer Niederschlag von Weinstein, welcher für den Druck sehr nachtheilig ist. Daher giebt die Anwendung von chlorsaurer Thonerde statt des chlorsauren Kalis ein viel besseres Resultat. Die weinsaure Thonerde, die sich dabei bildet, ist ausserordentlich löslich und für die Entwickelung des Anilinschwarz viel günstiger, als das zweifachweinsaure Kali, wie im Allgemeinen die Thonerdesalze günstiger für das Schwarz sind als die entsprechenden Kali- oder Natronsalze.

3) Anilinschwarz mit chlorsaurem oder salzsaurem Anilin.

Die unter 2) erwähnte Mischung enthält chlorsaures oder weinsaures Anilin, da man von letzterem mehr nimmt, als zur Zersetzung des chlorsauren Kalis nöthig ist. Besser verwendet man direkt chlorsaures Anilin und ersetzt das weinsaure Anilin durch salzsaures Anilin, welches bei Gegenwart von überschüssiger Basis das Gewebe nicht angreift. Man nimmt in diesem Falle vom chlorsauren Anilin die Menge, welche dem bisher

angewendeten chlorsauren Kali entspricht, und vom salzsauren Anilin soviel als dem Theile des weinsauren Anilins entspricht, welcher in der Mischung 2) unzersetzt übrig bleibt. Das chlorsaure Anilin bereitet man nun aus chlorsaurer Thonerde mit Anilin. Die durch das Anilin niedergeschlagene Thonerde braucht man nicht abzusondern, da sie die Entwickelung des Schwarz nicht beeinträchtigt. Dieses Anilinschwarz darf man natürlich nicht für Krappartikel anwenden, weil es sich beim Färben verändern würde; aber für alle Artikel, welche man nicht in Krapp zu färben hat, wäre dieses Schwarz sehr vortheilhaft.

Higgin will das Anilinchlorhydrat, welches sich für die Erzeugung von Anilinschwarz als geeignet erwiesen hat, anstatt durch direktes Zusammenbringen von Anilin und Chlorwasserstoffsäure dadurch darstellen, dass er auf das Anilin die Chlorverbindung eines geeigneten Metalls einwirken lässt, wodurch salzsaures Anilin ohne überschüssige Säure erhalten wird. Die zweckmässigsten sind das Eisenchlorid und Chromchlorid, und zwar werden bei Anwendung des Ersteren auf 100 Maasstheile käufliches Anilin je nach dessen Sättigungsvermögen 250 bis 280 Maasstheile einer wässerigen Lösung von Eisenchlorid genommen, deren Eisengehalt einem Gehalte von 12 Theilen Eisenoxyd in 100 Theilen Flüssigkeit entspricht. — Bei Anwendung von Chromchlorid werden auf 100 Maasstheile Anilin 400 bis 450 Maasstheile einer wässerigen Chromchloridlösung von 50° Twaddle (= 1,250 spec. Gew. = 30½° B.) genommen.

Zur Darstellung von Anilinschwarz empfiehlt derselbe anstatt des Schwefelkupfers, Schwefelcyankupfer (Disulfocyankupfer), welches in verdünnten Säuren unlöslich ist, durch das salzsaure Anilin nicht gelöst und in Gegenwart von chlorsaurem Kali nicht oxydirt wird, bevor die Farbe gedruckt und getrocknet ist. — Das Schwefelcyankupfer wird dargestellt, indem man 2 Theile krystallisirtes Kupfervitriol und 3 Theile krystallisirtes Eisenvitriol im Wasser löst, und hierzu so lange Schwefelcyankalium setzt, als sich ein weisser Niederschlag bildet. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, giesst man die klare Flüssigkeit ab. Diese wird so lange

wiederholt, bis der Niederschlag vollständig weiss wird, worauf er auf einem Filter abgetropft wird bis 1 Liter des Teiges 1 Ko. 775 Gramm wiegt.

Mit diesem Teig und den obigen Chlorverbindungen stellt nun Higgin Anilinschwarz als Druckfarbe nach einer der beiden folgenden Vorschriften dar:

a) 3¹/₄ Liter Wasser und 725 Gramm Stärke werden gekocht und dazu 250 Gramm gepulvertes chlorsaures Kali gesetzt; wenn die Masse ziemlich abgekühlt ist, setzt man 1 Ko. 031 Eisenchloridlösung von dem oben angegebenen Gehalte, nach vollständigem Abkühlen 375 Gramm käufliches Anilin und nach gutem Umrühren 55 Gramm von dem teigigen Disulfocyankupfer zu, dann mischt man gut und lässt abtropfen; die Farbe ist dann gebrauchsfähig. Hat das Anilin das durchschnittliche Sättigungsvermögen, so ist kein Ueberschuss von Eisenchlorid vorhanden.

b) Auf 725 Gramm Stärke werden 2,8 Liter Wasser genommen und zwar wird die Stärke zuerst mit ein wenig Wasser angemacht, dann 55 Gramm Disulfocyankupfer und das übrige Wasser zugesetzt und gekocht. Während des Abkühlens werden 250 Gramm chlorsaures Kali, und wenn die Masse fast vollständig kalt ist werden 375 Gramm käufliches Anilin mit 1 Ko. 687 Gramm Chromchloridlösung von 50 Twaddle zugesetzt. Dann wird auf 38° C. erwärmt, bis sich alles Anilin gelöst hat, gut umgerührt und abtropfen gelassen, worauf die Farbe zum Gebrauche fertig ist.

Eine gute Druckfarbe für Anilinschwarz lässt sich auch mit dem gewöhnlichen salzsauren Anilin und Disulfocyankupfer darstellen, indem man 725 Gramm Stärke und 4,5 Liter Wasser anwendet, die Stärke zuerst mit etwas Wasser anmacht, 55 Gramm der Disulfocyanverbindung zusetzt, darauf das übrige Wasser dazu giebt und kocht, beim Abkochen 250 Gramm chlorsaures Kali und bei fast vollständigem Erkalten 500 Gramm chlorsaures Anilin zusetzt und abtropfen lässt.

Hughes mischt zum Druck 1700 Theile Stärke mit 47 Theilen chlorsaurem Kali, 120 Theilen Chloranilin und 120 Theilen Ferridcyanammonium. Nach dem Druck werden die

Zeuge zwei bis drei Tage gedämpft und dann in einer schwach alkalischen Lösung gewaschen. Beim Färben werden dieselben Verhältnisse angewandt, nur wird statt der Stärke Wasser genommen. Man benutzt übrigens beim Druck stets entweder Stärke oder Gummi, denn andere Verdickungsmittel, wie Dextrin oder Leiokom, sind deshalb nicht statthaft, weil durch sie die vollständige Entwickelung der schwarzen Farbe gehindert wird.

Bekanntlich erhält man ein Schwarz, wenn man Anilinchlorhydrat mit Kalichromat oxydirt, ein ähnliches Produkt erhält man wenn man mit Eisenchlorid und chlorsaurem Kali oxydirt, das letztere Agens allein für sich oxydirt das Anilin nur unvollkommen, weil es in der Kälte zu wenig wirkt und in der Hitze die Oxydation bis zur Zerstörung treibt. Beide in Verbindung wirken gut, allein das erhaltene Schwarz ist noch weniger rein, wie das mit chromsaurem Kali dargestellte. Es ist zwar nicht braun, aber grau. Eine bessere Darstellung eines reinen Schwarzes besteht darin, dass man das salzsaure Anilin mit Braunstein oxydirt. Man löst, nach Angaben von Dulo, 10 Gramm Anilin in 60 Gramm Salzsäure, verdünnt mit 1 Liter Wasser und fügt 100 Gramm gemahlenen Braunstein hinzu und noch weitere 20 Gramm Salzsäure. Nach einigen Minuten erfolgt ganz schwache Erwärmung und die Oxydation ist beendet. Der ungelöst gebliebene Braunstein fällt schnell zu Boden, während der dunkelgrünblaue Farbstoff in der mehr oder weniger rothbraunen oder hell rosa gefärbten Flüssigkeit suspendirt ist. Der Farbstoff wird abfiltrirt, ausgewaschen und kann dann leicht in das intensivste Schwarz verwandelt werden, indem man denselben mit kaustischer Natronlauge kocht, oder noch einfacher, indem man denselben mit etwas Ammoniakwasser vermischt. Die Verwandlung geht momentan von statten, unter Bindung von Ammoniak und Aufnahme von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft. Wenn man auf diese Weise im Grossen frisch dargestelltes Schwarz, das noch einen violetten Ton hat, auf grossen Spitzbeuteln abfiltrirt, so werden die obersten Schichten, die mit der Luft in Berührung kommen, am schwärzesten; man thut deshalb gut, den mit Ammoniak vermischten Farbstoff vor der Filtration

einige Zeit der Luft auszusetzen und durch Erneuerung der Oberfläche die Absorption von Sauerstoff zu begünstigen. Der schwarze Farbstoff ist vollkommen unlöslich; durch Salpetersäure wird er in Pikrinsäure verwandelt; von stärkster Schwefelsäure bleibt er unverändert, nur wird sein Farbton, wie durch alle übrigen Säuren, etwas in Grünschwarz verwandelt. Der Farbstoff hat insofern Aehnlichkeit mit Indigo, als er mit reducirenden Mitteln, z. B. Traubenzucker mit Natron, behandelt, sich entfärbt, aber unlöslich bleibt, während der reducirte Farbstoff durch Oxydation wieder schwarz wird. Alkoholige, saure und faule Gährung lassen den Farbstoff unverändert und es ist nicht gelungen, irgend einen Körper aufzufinden, der eine derartige Veränderung des Farbstoffes herbeizuführen im Stande wäre, um das Schwarz löslich oder in der unlöslichen Form für Zeugdruck anwendbar zu machen. Wegen seiner Unveränderlichkeit könnte man zu dem Glauben verleitet werden, das Anilinschwarz sei Kohle. Dem ist jedoch nicht so, da reine Kohle weder in grüner, blauer, noch violetter Farbe auftreten kann, und da auch die direkte Analyse darthat, dass der Farbstoff, neben überwiegendem Kohlenstoff, beträchtliche Mengen von Stickstoff und Sauerstoff enthält. Eine grosse Menge von Versuchen war darauf gerichtet, durch Hinzufügen anderer organischer Körper zum Anilin vor der Oxydation zu veranlassen, dass gewisse elementare Körper in die Constitution des Anilin treten und das fertige Farbeprodukt soweit verändern, dass dasselbe löslich gemacht werden könne. Alle diese zahlreichen Versuche haben negative Resultate ergeben; es ist zwar zweifellos, dass manche Körper, z. B. Weinsäure, Benzoësäure, Glycerin, Cyan, salpetersaures Ammoniak, fette Oele und noch viele andere, in der Constitution des Anilin bei der Oxydation eintreten, aber entweder wird durch dieselben eine leichtere Zerstörbarkeit des Anilin bewirkt, oder der Farbenton des Produktes wird verschlechtert, — in keinem Falle ist es aber gelungen, einen Körper zu finden, der durch sein Hinzutreten den Grundcharakter des schwarzen Farbstoffes verändert hätte. — Der Hauptgrund, warum der Farbstoff auf der vegetabilischen und thierischen Faser nicht haftet, also für Zeugdruck

nicht brauchbar ist, ist der, dass derselbe zu grob fällt, man mag die Manipulationen bei der Fällung verändern, wie man wolle.

Wegen dieses grobkörnigen Molekularzustandes ist derselbe auch nicht zur Tinte zu verwenden, weil er sich zu rasch absetzt; ebensowenig ist er zur Färberei dienlich. Für Wolle und Seide ist er noch am besten verwendbar, für Baumwolle ist er unbrauchbar. Man beizt die Farbstoffe erst mit Eisenlauge, taucht sie darauf in die sehr verdünnte Anilinlösung und oxydirt.

Diese hier beschriebene Einwirkung des Braunsteins auf salpetersaures Anilin ist immer dieselbe, wenn man das sogenannte leichte Anilinöl, wie es allgemein im Handel vorkommt, vor sich hat. Es sind dieses die Oele, die man die „schwerarbeitenden“ beim Blauprocess nennt und die sich durch grosse Stabilität und schwere Zersetzlichkeit charakterisiren. Die sogenannten „leichtarbeitenden“ Oele, die noch zu den leichtsiedenden Anilinölen gehören, charakterisiren sich durch leichte Zersetzbarkeit und halten diesen Charakter auch dem Braunstein gegenüber fest. Wenn man die salzsaure Lösung dieser Oele mit Braunstein oxydirt, so wird der kleinste Theil des Farbstoffes als unlöslich gefällt, während sich der grösste Theil als rothbrauner Farbstoff im Wasser löst. Der Braunstein bietet ein vortreffliches Mittel, um den Grad der Zersetzlichkeit der leicht siedenden Anilinöle zu bestimmen. In demselben Grade, in dem die leicht siedenden Oele beim Blau- oder auch beim Rothprocess zersetzt resp. zerstört werden, wird durch Braunstein in der salzsauren Lösung der Farbstoff nicht als schwarzer, unlöslicher niedergeschlagen, sondern als rothbrauner gelöst. Die oben angegebenen Verhältnisse, 10 Gramm Anilin, 60 bis 80 Gramm Salzsäure, 1 Liter Wasser und 10 Gramm Braunstein, können als maassgebend betrachtet werden. Eine Skala kann sich hierbei jeder Chemiker selbst bilden; man kann entweder die Menge des breiartigen Niederschlages nach dreiständigem ruhigem Stehen, oder die Intensität der abfiltrirten Farbenbrühe messen. Die eine wie die andere Probe ist gleich gut. Gegen die schwer siedenden Oele verhält sich Braunstein anders. Das Oxydationsprodukt ist nicht locker pulverig; je

schwerer siedend das Oel war, desto mehr rothbrauner Farbstoff löst sich im Wasser und die im Alkohol lösliche Harzmasse löst sich mit schmutzig rothbrauner Farbe. Ist das Oel weniger schwer siedend, so löst sich weniger Farbstoff im Wasser, und der in Alkohol lösliche Farbstoff ist schöner roth, während ein brauner pulveriger Farbstoff in Alkohol ungelöst bleibt. Zahlreiche Versuche, leichte und schwere Oele so zu mischen, dass der Siedepunkt dieses Oeles künstlich hergestellt wurde, ergaben insofern kein Resultat, als diese Mischungen zwar den Siedepunkt hatten, aber nicht die brillanten Farbenerscheinungen zeigten wie das Originalöl. Wodurch die Brillianz und Reinheit der Farben bedingt war, ist nicht zu ermitteln gewesen; selbstredend liegt der Grund in der Fabrikation des Anilin, entweder in der Natur der Rohöle oder in der weiteren Behandlung derselben. Es scheint nicht zweifelhaft, dass, wenn es gelänge, solches Anilin constant herzustellen, die Oxydation mittelst Braunstein nicht blos die billigste und kürzeste, sondern auch die gefahrloseste wäre, um ein sehr brillantes Fuchsin herzustellen. Das chemisch reine Anilin verhält sich gegen Braunstein wie die schwer siedenden Oele. Wenn man mit dem Zusatz der Salzsäure sehr vorsichtig ist, so erhält man harzartige Oxydationsprodukte, die sich in Alkohol zum Theil mit unreiner rothbrauner Farbe lösen. Setzt man etwas zu viel Salzsäure hinzu, so geschieht die Oxydation so heftig, dass Alles zerstört wird. Es ist also anzunehmen, dass reines Anilin auf dem jetzt üblichen Oxydationswege keine Farben giebt.

C. Hartmann hat ebenfalls Versuche angestellt über Anilinöl für Schwarz. Die zahlreichen Sorten von Anilinöl, welche für die Kattundruckerei namentlich für die Fabrikation des Anilinschwarz geliefert werden, bestehen niemals aus reinem Anilin. Ihre Zusammensetzung ändert sich mit dem Siedepunkte und dem specifischen Gewichte.

Gewöhnlich bestehen diese Aniline aus 60 bis 65% eines Produktes bei 180° bis 185° C. siedend, das man als fast reines Anilin betrachten kann, 18 bis 22% eines Produktes, das bei 185° bis 192° C. siedet, und als eine Mischung von Anilin und Toluidin angesehen werden kann, 8% eines Produktes, welches

bei 192° bis 198° C. siedet und Toluidin ist und 4 bis 6% anderer Produkte, Xylidin, Cumidin etc. Um zu untersuchen, welche von diesen Produkten das eigentliche Schwarz geben, und in welcher Beziehung sie zu demselben stehen, hat Hartmann sich einige im Handel vorkommende Aniline verschafft, deren specifisches Gewicht und Siedepunkt verschieden war, die ihm aber alle mit der unten folgenden Zusammensetzung gleich schönes Schwarz gaben.

No. 1	hatte	ein	specifisches	Gewicht	von	2°	Baumé
„ 2	„	„	„	„	„	3°	„
„ 3	„	„	„	„	„	2,25°	„

Diese drei Produkte, der fractionirten Destillation unterworfen, gaben nachstehende Resultate:

No. 1.

6 Proc.	bei	180° C.	siedend,	specifisches	Gewicht		
62 „	„	180—185° C.	„	„	„	2,75°	Baumé
20 „	„	185—192° C.	„	„	„	1,6°	„
10 „	„	192—198° C.	„	„	„	0,6°	„
2 „	„		„	unreine Produkte			

No. 2.

12 Proc.	bei	180° C.	siedend,	specifisches	Gewicht		
50 „	„	180—185° C.	„	„	„	3,4°	Baumé
24 „	„	185—192° C.	„	„	„	2,1°	„
6 „	„	192—192° C.	„	„	„	1,0°	„
8 „	„	198—215° C.	„	„	„	0,5°	„

No. 3.

8 Proc.	bei	180° C.	siedend,	specifisches	Gewicht		
54 „	„	180—185° C.	„	„	„	3°	Baumé
22 „	„	185—192° C.	„	„	„	1,8°	„
10 „	„	192—198° C.	„	„	„	0,9°	„
6 „	„	198—215° C.	„	„	„	0,5°	„

Von einem Anilinfabrikanten erhielt Hartmann noch einige im Grossen destillirte Proben:

A bei	180—184° C.	siedend,	spec.	Gewicht	3,5°	Baumé
B „	184—190° C.	„	„	„	3,18°	„
C „	190—205° C.	„	„	„	1,5°	„
D „	200—230° C.	„	„	„	2,5°	„
Reines Anilin von Coupier			„	„	3,5°	„
Gewöhnliches Toluidin			„	„	0,88°	„
Pseudotoluidin			„	„	0,5°	„

Aus diesen verschiedenen Destillationsprodukten hat Hartmann Anilinschwarz auf folgende Art dargestellt:

7	Liter	Verdickung
500	Gramm	chlorsaures Kali
500	„	Salmiak
500	„	schwefelsaures Kupfer in Teigform
650	„	Destillationsprodukt
750	„	Weinsäure.

Nach dem Druck wurden die Proben 48 Stunden im Oxydationslocale für Anilinschwarz aufgehangen in einer Temperatur von 35° bis 40° C. mit der nöthigen Feuchtigkeit und dann durch Krystallsoda fertig gemacht.

Die Resultate, welche Hartmann erhielt, entsprachen ganz seinen früheren Erfahrungen, nämlich: Reines Anilinöl von Coupier, sowie alle Produkte bei 180° bis 185° C. siedend, gaben schönes, brillantes Schwarz. Pseudotoluidin und die Produkte bei 185° bis 192° C. siedend, gaben ein auf das Blaue ziehendes Schwarz. Gewöhnliches Toluidin von Coupier und die Produkte, welche ihren Siedepunkt über 192° C. haben, gaben einige schmutziges Kastanienbraun, andere ungleiche Farbentöne, denen man keine Namen mehr beilegen kann.

Nach diesen Resultaten wäre zu schliessen, dass bei der Zubereitung des Anilinöl für Schwarz alle Produkte über 192° C. siedend von den Fabrikanten zurückgezogen werden sollten, was auch bei den meisten im Handel vorkommenden Anilinen der Fall sein könnte. Allerdings giebt es auch solche, welche Pseudotoluidin enthalten, das bekanntlich seinen Siedepunkt wie Toluidin selbst bei 198° C. hat, und das, wie Anilin auch Schwarz giebt.

Hat man also in einer Kattundruckerei Anilin für Schwarz zu prüfen, so kann dies nach dem Vorhergehenden auf verschiedenen Wegen geschehen:

a) Um es nur oberflächlich und rasch zu thun, kann man sich des Baumé'schen Aräometers bedienen. Wenn das Anilinöl sonst nicht absichtlich verfälscht ist, giebt es bei einem specifischen Gewichte von 2° bis $3^1/_2$° B. jedesmal Schwarz.

Aniline, die mehr als $3^1/_2$° B. haben, enthalten gewöhnlich

noch Nitrobenzol, die, welche weniger als 2° B. haben, enthalten zu viel Toluidin, welches der Entwickelung des Schwarz hinderlich ist und manchmal in der Fabrikation viele Schwierigkeiten bereitet.

β) Eine zweite Art, Anilin für Schwarz zu prüfen, besteht in der fractionirten Destillation. Die Menge Anilinöl, welche man bei dieser Destillation zwischen 180° bis 190° C. erhält, zeigt den eigentlichen Werth des zu prüfenden Anilins an.

γ) Um ganz sicher den Werth eines Anilins für Schwarz festzustellen, auch um Irrungen zu beseitigen, wenn Pseudotoluidin in dem Anilin enthalten ist, macht Hartmann stets noch folgende Versuche, welche er jedem Praktiker empfiehlt: Als Bedingung bezüglich der Zusammensetzung der Farbe, wie auch der Oxydation derselben, hat er ermittelt, dass die kleinste Menge reinen Anilinöles von Coupier, die man nehmen kann, um noch einigermaassen Schwarz zu erhalten, 400 Gramm ist. Hat er nun den Werth von einem oder verschiedenen Anilinen festzustellen, so nimmt er obige Farbezusammensetzung, aber mit 400 Gramm Anilinöl als Einheit, an, und prüft jedes Anilinöl durch Ermittelung der kleinsten Menge, welche ausreicht, um noch Schwarz zu liefern. In diesem Falle concurriren alle Schwarz gebenden Produkte, die in dem Anilin enthalten sind, für die Bildung der Farbe, und es kann der Werth derselben nach gewissen Proportionen bestimmt werden, d. h. je mehr man von dem zu prüfenden Anilin gebraucht, um Schwarz zu erhalten, desto weniger Werth hat es für diesen Zweck.

A. Paraf wendet zur Oxydation des Anilins neuerdings Chromsuperoxyd an, ein brauner Körper, der sich auch als chromsaures Chromoxydul betrachten lässt. Derselbe giebt, bei Gegenwart gewisser Säuren oder Alkalien oder heisser Luft, Chromsäure ab, welche nun ihre bekannten oxydirenden Eigenschaften äussert. Paraf's Verfahren ist im Wesentlichen folgendes: Er stellt zwei verschiedene Mischungen zusammen, die das Schwarz bilden. Die Mischung I erzeugt er, indem 340 Gramm chlorwasserstoffsaures Anilin in einem Kleister gelöst werden, welcher aus 135 Gramm Wasser und 45 Gramm Stärke bereitet ist. Die Mischung II besteht aus 500 Gramm

nassem Chromsuperoxyd und 200 Gramm chlorsaurem Kali, welches letztere vorher in einem warmen Stärkekleister aufgelöst wurde. Die eigentliche Druckfarbe besteht aus 1 Theil der Mischung I und 1 Theil der Mischung II, welche beide ganz kalt zusammengerührt werden. Nach dem Aufdrucken dieser Mischung oxydirt man in den gewöhnlichen Oxydationskammern, bis die Farbe ein Dunkelgrün oder fast ein Schwarz darstellt, worauf man dann die Farbe dadurch vollkommen hervorruft, dass man durch die Lösung eines Chromsalzes passirt.

Höchst beachtenswerthe Mittheilung über Anilinschwarz verdanken wir Dr. Anton Spirk. Die durch das Aufdrucken des Schwarzgemisches unter dem oxydirenden Einflusse der beigegebenen Salze sich entwickelnde Farbe erscheint schliesslich dunkelgrün und wird erst durch Behandlung in einem warmen Wasserbade, welches 2% Soda oder ein Gemisch von 2% Soda und 1% doppeltchromsaurem Kali gelöst enthält, kohlschwarz.

Folgende Vorschriften sind von Spirk für gut befunden worden:

In 1 Liter noch heissen Stärkekleisters werden (für Handdruckfarbe) gelöst 30 Gramm Grünspan, 30 Gramm chlorsaures Kali, 15 Gramm Salmiak; nach dem Erkalten dieses Gemisches werden 75 Gramm salz- oder salpetersaures Anilin zugesetzt. Ist die Lösung erfolgt, so schlägt man die Farbe vor dem Gebrauche durch ein Sieb; die aufgedruckte Farbe entwickelt sich unter den oben angegebenen Bedingungen binnen 8 bis 12 Stunden und wird durch Behandlung in einem alkalischen Bade und durch nachfolgende Waschung schwarz. Für den Walzendruck ist diese Farbe wegen des grossen Kupfergehaltes nicht geeignet; für denselben passen hingegen die folgenden Mischungen weit besser:

Anilinschwarz nach Lauth's Angabe. 9 Liter Stärkekleister (150 Gramm Stärke pro Liter Wasser), 9 Liter Traganthschleim (75 Gramm Traganth pro Liter Wasser), 9 Liter Surrogatwasser (375 Gramm leicht gebrannte Stärke pro Liter Wasser), 900 Gramm chlorsaures Kali, 750 Gramm Schwefelkupfer in Teigform

werden unter einander gekocht; nach dem Erkalten fügt man zu obiger Mischung noch 2400 Gramm salzsaures Anilin und 750 Gramm Salmiak hinzu und rührt die Farbe bis zur erfolgten Lösung gut um. Bei längerem Stehen dieser Farbe oxydirt sich das Schwefelkupfer durch die oxydirenden Eigenschaften des chlorsauren Kalis zu schwefelsaurem Kupferoxyd, weshalb es auch die Abstreichmesser und Walzen angreift, in Folge dessen häufig ein unreines Druckfabrikat erzielt wird. Spirk schlägt deshalb vor, das Schwefelkupfer erst vor der unmittelbaren Anwendung der Farbe zuzusetzen. — Von weiteren Darstellungsweisen des Anilinschwarz hebt Spirk noch folgende hervor:

Anilinschwarz mit Weinsäure: 9000 Gramm Weizenstärke, 9000 Gramm leicht gebrannte Stärke, 48 Liter Wasser, 8000 Gramm Anilinöl, 5000 Gramm chlorsaures Kali, 5000 Gramm Salmiak werden gut mit einander gekocht. Man setzt nun 5000 Gramm Schwefelkupfer hinzu, und erst vor unmittelbarer Anwendung zum Druck wird pro Liter obigen Gemenges die Lösung von 139 Gramm Weinsäure in $^{1}/_{8}$ Liter Wasser beigefügt. — Bei einem schwarzen Bodenmuster, wo sich die Farbe leicht in die Gravure einlegt, leistet folgendes Schwarz sehr gute Dienste. Schwarzansatz: 6 Liter Wasser, 1 Ko. Anilinöl, 625 Gramm chlorsaures Kali und 625 Gramm Salmiak werden 14 Minuten lang gekocht. Ist die Flüssigkeit fast erkaltet, so fügt man derselben unter tüchtigem Umrühren eine Lösung von 100 Gramm Weinsäure in 1 Liter Wasser bei und schreitet nun zur Filtration dieser Flüssigkeit. Die Darstellung der Druckfarbe erfolgt, indem man 1 Liter obiger filtrirter Lösung durch Kochen mit 135 Gramm Weizenstärke und 135 Gramm leicht gebrannter Stärke verdickt und erst vor seiner Anwendung zum Drucke die 60 Gramm Schwefelkupfer gut einrührt. Ein anderes Schwarz, welches im Grossen vielfach Anwendung findet, ist das folgende: 2 Liter Wasser, 270 Gramm Weizenstärke und 375 Gramm wolframsaures Chromoxyd (durch doppelte Zersetzung mit salzsaurem Chromoxyd und wolframsaurem Ammoniak dargestellt) in Teigform werden gut verkocht. Dem noch lauwarmen Gemisch

fügt man 60 Gramm chlorsaures Kali, 30 Gramm Salmiak und 210 Gramm salzsaures Anilin hinzu. Das mit wolframsaurem Chromoxyd oder wolframsaurem Kupfer dargestellte Anilin ist von besonderer Schönheit. Leider aber zersetzt sich das wolframsaure Kupfer auf dem Doctor und die Cylinder werden stark beschmutzt (tarnished). Dem wolframsauren Anilinschwarz soll auf Baumwolle keines von den jetzt bekannten Schwarz gleichkommen; ebenso ist die Farbe feuerig, brillant. Spirk empfiehlt überhaupt die letzten zwei angeführten Vorschriften sowohl zum Hand- als auch zum Maschinendruck ganz besonders, da sie weder die Gewebe noch die Rakles im mindesten angreifen, nebenbei sich leicht entwickeln und ohne Nachtheil dämpfen lassen. Die mit Anilinschwarz bedruckten Gewebe werden jedenfalls in einem auf + 25° bis 30° C. erwärmten Locale aufgehängt. In 24 bis 48 Stunden erfolgt die Entwickelung. Hiernach nimmt man die Gewebe durch ein alkalisches Bad von 75° C., reinigt sie und giebt ihnen schliesslich eine Passage in einem auf + 75° bis 88° C. erwärmten Seifenbade. Sollte der Grund nicht völlig weiss erscheinen, so werden die Gewebe noch einer Behandlung mit einer sehr verdünnten Chlorkalklösung unterzogen.

Ferner wird für Baumwolle folgende Mischung empfohlen: 10 Ko. Wasser, 1 Ko. Anilinsalz, 0 Ko. 500 Gramm chlorsaures Kali, 1 Ko. Kupferchloridlösung von 40° B., 0 Ko. 250 Gramm Essigsäure von 5° B., 1 Ko. Kochsalz. Durch dieses Bad wird die Baumwolle $^1/_2$ bis 1 Stunde lang und zwar kalt durchgenommen, sodann gespült, durch ein kaltes Wasserbad mit etwas doppelt chromsaurem Kali passirt und an der Luft aufgehängt. Die erste olivenbraune Farbe geht nach und nach in ein tiefes Schwarz über.

Eine andere ähnliche Vorschrift ist folgende: 40 Liter Wasser, 1 Ko. 120 Gramm chlorsaures Kali, 1 Ko. 120 Gramm Kupfervitriol und 2 Ko. 400 Gramm Anilinsalz werden zusammen etwa $^1/_4$ Stunde lang gekocht. Man lässt dann die Flüssigkeit erkalten, setzt 4 Ko. Essigsäure hinzu und nimmt die baumwollene Waare $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde lang durch. Die Waare wird dann ohne vorhergegangenes Spülen an der Luft aufgehängt, wobei sich die schwarze Farbe allmählig entwickelt. Rascher findet dies

statt, wenn man nach einiger Zeit die Waare wieder abnimmt und durch ein Bad, dem Soda zugesetzt ist, passiren lässt.

In vielen Zeugdruckereien wird die Druckfarbe in folgender Weise bereitet: Schwarz No. I. — 800 Gramm Stärke, 5 Liter Wasser, 270 Gramm Schwefelkupfer mit Schwefelcalcium, 500 Gramm Anilinsalz aufgelöst in 1 Liter Wasser. Nach dem Druck werden die Stücke in der Oxydationskammer aufgehängt, dann passirt man sie in einem Wasserbad, in welchem man vorher ein wenig Salmiak oder Soda aufgelöst hat. Schwarz No. II. 10 Liter Stärkekleister, 200 Gramm chlorsaures Kali, 2 Ko. 500 Gramm Tragantschleim. Darin werden suspendirt 400 Gramm Schwefelkupfer, 250 Gramm Salmiak. Nach dem Kochen setzt man zu: 1 Ko. Anilinsalz. — Die gedruckten Stücke werden nach 24stündigem Hängen in einem Bade passirt, welches 2% Soda enthält, man kann die Stücke auch dämpfen und dann waschen. Diese Farbe ist bei allen Druckartikeln mit echten Farben oder Dampffarben zu benützen.

Beim Drucken mit Anilinschwarz werden die Schalen und Walzen umsomehr angegriffen, je mehr die Farbe Kupfer in löslichem Zustande enthält und dieser Gehalt ist um so grösser, je älter die Farbe und je höher die Temperatur ist. Sobald das Kupfer einmal angefangen hat, sich zu lösen, so geht die Oxydation des noch zurückbleibenden Schwefelkupfers rasch weiter; eine Farbe, die nur Schwefelkupfer enthält, wird also weit länger gut bleiben, als eine Farbe, die neben Schwefelkupfer eine Spur eines löslichen Kupfersalzes enthält. Die Zusammensetzung der Farbe selbst muss nothwendig die Bildung löslicher Kupfersalze herbeiführen. Um daher die schädliche Einwirkung des Anilinschwarz zu verhüten, fügt man dem frischen Schwarz vor dem Zusatz der Weinsäure pro Liter 1 bis 3 Milliliter Schwefelwasserstoff-ammoniak zu; dadurch wird alles Kupfer, das etwa im löslichen Zustande vorhanden ist, in Schwefelkupfer umgewandelt und in der ersten Zeit enthält die Farbe soviel freien Schwefelwasserstoff, dass er die Zersetzung des Schwefelkupfers verhindert. Greift eine Farbe die Schalen oder Walzen an, so braucht man ihr nur einige Tausendtheile Schwefelwasserstoff-

ammoniak zuzusetzen, um sie sofort zu verbessern. Die zuzusetzende Menge Schwefelwasserstoffammoniak ist schwer zu bestimmen; die einfachste Probe ist die, dass eine polirte und frisch mit Sand abgescheuerte Messerklinge nicht mehr roth wird, wenn man etwas Farbe darauf bringt. Allerdings röthet auch eine gute Farbe mit der Zeit die Messerklinge; es lässt sich aber leicht ermitteln, in welcher Zeit dies eintritt. Statt des Schwefelwasserstoffammoniaks lassen sich auch andere geeignete Körper anwenden und zwar ist Schwefelkalium oder Schwefelnatrium vorzuziehen, weil das Schwefelkupfer in Schwefelwasserstoffammoniak nicht völlig unlöslich ist. Eine Farbe die mehrmals versetzt worden ist, giebt schliesslich weniger gute Resultate, während ein einmaliger Zusatz die Intensität durchaus nicht vermindert; man thut daher gut, jedesmal eine dem Schwefelwasserstoffammoniak entsprechende Menge Weinsäure zuzusetzen und zuletzt die Farbe mit frischer zu vermischen, die etwas mehr Anilin als gewöhnlich enthält.

Castelhaz liess sich folgendes Verfahren zur Darstellung von Anilinschwarz patentiren: Anilin oder Nitrobenzol wird mit Schwefelsäure im Ueberschuss und mit doppelt chromsaurem Kali oder einem anderen oxydirenden Mittel mit oder ohne Erwärmung behandelt. Der aus dem Produkte ausgezogene lösliche Farbstoff ertheilt wollenen und anderen Stoffen eine braune Farbe, die in Schwarz übergeht, wenn die Stoffe in einem Bade von doppeltchromsaurem Kali und darauf in einem alkalischen Bade behandelt werden.

J. Th. Coupier stellt Anilinschwarz in folgender Weise dar: Ein Gemisch von 175 Theilen Nitrobenzol, 175 Theilen Anilin, 200 Theilen käuflicher Salzsäure, 16 Theilen Eisenfeil- oder Drehspänen und 2 Theilen fein zertheiltem Kupfer wird in einem emaillirten eisernen Destillationsgefäss 6—8 Stunden lang auf 160—200° C. erhitzt. Die Operation ist beendet, wenn eine Probe nach dem Erkalten sich in zähe Fäden ausziehen lässt. Der neue Farbstoff ist in Säuren, Alkohol und Holzgeist löslich; beim Gebrauch zum Färben wird er in Schwefelsäure gelöst und so in das Bad gebracht. Will man ein reines Schwarz haben, so nimmt man das gefärbte Zeug oder Garn

durch ein Bad, das ein Alkali oder unterschwefligsaures Natron enthält; unterlässt man diess, so erhält man ein Schwarz von bläulicher oder violetter Nüance.

Jarossen und Müller-Pack lösen in 10 Liter Wasser und 10 Ko. Salzsäure, 3 Ko. Eisen auf, stellen durch Verdünnung die Flüssigkeit auf 2° B. und bringen die zu färbenden Stoffe 2 Stunden hinein. Auf 30 Ko. Stoff bestellt man sich 2 Lösungen. Die erste aus 2 Ko. 100 chlorsaurem Kali und 30 Liter kochendem Wasser, die zweite aus 3 Ko. Anilinöl und 5 Ko. Salzsäure. Beide Lösungen mischt man und taucht die zu färbenden Stoffe darin ein, bis sie davon durchdrungen sind. Die imprägnirten Stoffe erhitzt man 3—5 Stunden in einem geschlossenen Gefäss zuerst auf + 30° dann auf + 50° C. im Wasserbade. Beim Herausnehmen aus dem Apparate ist das Schwarz bereits entwickelt. Man lässt die Waare einige Zeit auf einander liegen und nimmt durch eine schwache Auflösung von chromsaurem Kali, darauf zum Weichmachen durch ein Bad mit Oel. Passirt man die Waare durch sehr verdünnte Schwefelsäure, wäscht und nimmt durch schwach alkalisches Wasser, so erhält man aus dem Schwarz ein Dunkelblau.

Alle Vorschriften, welche zur Erzeugung des Anilinschwarz auf der Faser bisher angewendet oder vorgeschlagen worden sind, lassen sich in zwei Gruppen eintheilen. Die erste Gruppe umfasst alle jene Bildungsweisen, welche die Gegenwart und Mitwirkung eines Salzes der schweren Metalle unentbehrlich erscheinen lassen; die zweite Gruppe hingegen Vorschriften, welche die Anwendung eines solchen Metallsalzes vermeiden. Bekanntlich erheischten die Uebelstände der Anwendung löslicher Kupfersalze eine Abänderung der ursprünglichen Lightfoot'schen Vorschrift und veranlassten wohl die meisten Vorschläge, Anilinschwarz ohne Anwendung eines Metallsalzes, resp. eines Kupfersalzes, zu erzeugen. Man kann jedoch wohl mit Recht behaupten, dass alle letztgenannten Verfahren bereits verlassen sind.

Es ist bekannt, dass selbst Spuren von Kupfer auf chlorsaures Anilin äusserst kräftig einwirken und dadurch eben

Anilinschwarz erzeugen. Wenn nun in der Anilinschwarz-Druckfarbe, welche nach den allgemein angewendeten Methoden immer chlorsaures Anilin enthält, kein Kupfer und auch kein Metall zugegen ist, dessen Wirkung eine dem Kupfer gleiche oder stärkere ist, so liess sich doch voraussetzen, dass bei der Berührung derselben mit der Kupferwalze vorzüglich wenn die Druckfarbe einigermaassen sauer reagirt, das Kupfer angegriffen wird und somit das Anilinschwarz auf Kosten der Kupferwalzen sich entwickelt. Diess hat sich nun, wie bekannt, auch bestätigt. Wir begegnen somit heute in der Praxis insgesammt der Anwendung eines Salzes der schweren Metalle, zumeist wohl des vorzüglich bewährten Schwefelkupfers. Es werden jedoch auch häufig als Ersatz für Kupfersalze Verbindungen anderer schwerer Metalle vorgeschlagen, von denen sich Eisensalze und Manganverbindungen am meisten eingebürgert haben. Da nun bisher keine eingehenderen Untersuchungen über die Anwendung anderer schwerer Metalle vorliegen, hat sich R. Kruis entschlossen, Resultate, die er in dieser Richtung gewonnen hat, zu veröffentlichen. — Die Versuche von J. Lightfoot, das Anilinschwarz durch Auflegen verschiedener Metalle auf ein mit chlorsaurem Anilin imprägnirtes Gewebe und nachherige Oxydation zu entwickeln, können selbstverständlich nur eine annähernde Beurtheilung zulassen. Es wurden zunächst:

a) Die Reaktionen der gelösten Salze verschiedener schwerer Metalle auf ein dem chlorsauren Anilin entsprechendes Gemisch von gebräuchlichem salzsaurem Anilin und chlorsaurem Kali in Lösung bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur beobachtet, und

b) der Vorgang der Bildung auf dem Gewebe veranlasst, wobei eine der Lauth'schen Vorschrift mit Schwefelkupfer entsprechende Stammfarbe bereitet, und anstatt des Schwefelkupfers die verschiedenen Metalllösungen der Reihe nach angewendet wurden.

Der Erfolg war folgender: Alle schweren Metalle in ihren Lösungen reagiren mehr oder weniger auf chlorsaures Anilin und erzeugen mehr oder weniger, bei gewöhnlicher Temperatur

augenblicklich, oder bei erhöhter Temperatur erst nach einiger Zeit ein dunkelgrünes, an der Luft schwarz oder dunkelgrau werdendes, unlösliches Pigment. Das Filtrat enthält immer mehr oder weniger Fuchsin, und es bildet sich nebenbei auch noch ein brauner, in Alkohol löslicher Farbstoff. Die Versuche, das Pigment auf der Faser zu entwickeln, liessen jedoch erkennen, dass nur wenige Metalle geeignet sind, ein tiefes Schwarz zu erzeugen; es sind diess namentlich ausser Kupfer nur Cer, Eisen und Mangan. Uran gab kein Schwarz sondern nur Grau. Dunkelblaue Nüancen lieferten Kobalt und Arsen; mittlere Gold, Platin, Antimon und Molybdän; endlich Uran, Zinn, Chrom, Nickel, Wismuth, Blei und Zink lichtgrau. Das prachtvollste Anilinschwarz giebt Cer. Ein Anilinschwarz mit doppelt schwefelsaurem Cer entwickelt, übertrifft an Intensität und Echtheit noch bei Weitem das mit Kupfersalzen erzielte. Leider ist der Preis der Cerpräparate noch ein allzuhoher, als dass man es im Grossen statt der Kupfersalze anwenden könnte. Doch genügt es, wie sich Kruis überzeugte, nur den vierten bis fünften Theil der gewöhnlich angewendeten Menge des Schwefelkupfers durch doppeltschwefelsaures Cer zu ersetzen, um ein Schwarz zu erzielen, welches das gewöhnliche übertrifft. Das Cer-Anilinschwarz ist absolut echt, rein und entwickelt sich rasch; die Faser wird nicht angegriffen. In den Oxydationsräumen wird es nur dunkelgrün, wie das Kupfer-Anilinschwarz, und erlangt seine volle Intensität und Schönheit erst in einem warmen, schwach alkalischen Bade. Das Mangan-Anilinschwarz gleicht dem mit Kupfer erzielten; das mit Eisensalzen steht demselben nach.

Das Anilinschwarz hat, wie C. F. Brandt richtig bemerkt, durchaus nicht eine ganz bestimmte Zusammensetzung, und ebenso hat durchaus nicht jedes Anilinschwarz, nachdem es auf dem Gewebe fixirt ist, dieselbe schliessliche Zusammensetzung. Diese letztere ist vielmehr eine sehr wandelbare, und eben desshalb giebt es so viele hinsichtlich ihrer Eigenschaften verschiedene Anilinschwarz, indem die einen mehr oder weniger der Einwirkung des Lichtes und der verschiedenen chemischen Agentien widerstehen, andere mehr oder weniger leicht in Berührung

mit einer Luft, welche sauere oder schweflige Ausdünstungen enthält, grünlich werden. Je intensiver ein Anilinschwarz ist, desto besser widersteht es bekanntlich diesen verschiedenen Agentien. Allerdings hängt diese Intensität zum Theile von der Concentration der angewendeten Farbe ab; aber ausserdem haben noch andere Umstände auf ihre Echtheit Einfluss. Ein Schwarz, welches sich in Gegenwart eines Ueberschusses von Anilin entwickelt, wird stets echter sein als ein Schwarz von derselben Concentration, welches sich in Gegenwart eines Ueberschusses von Säure entwickelt. Abgesehen von der Schwächung des Gewebes, welche dadurch veranlasst werden kann, erhält man auf diese Weise nur eine schwarze Farbe, welche sehr leicht grünlich wird und das Chlor durchaus nicht verträgt. Mit einer Farbe, welche einen Ueberschuss von Basis enthält, erhält man hingegen ein Schwarz, welches viel schwerer grünlich wird und die Einwirkung des Chlor viel besser verträgt. Damit ein Schwarz mit Ueberschuss von Basis den Anforderungen in practischer Hinsicht genügt, muss er hinreichend rasch entwickeln, um die Verflüchtigung des Anilin zu vermeiden; diesen Zweck erreicht man aber leicht, wenn man chlorsaures Anilin statt chlorsaurem Kali anwendet, indem man alsdann die Menge von Anilinsalz entsprechend dem Anilin des angewendeten chlorsauren Anilin vermindert. Das chlorsaure Kali zersetzt sich in Gegenwart eines Ueberschusses von Anilin nicht leicht. In jedem Anilinschwarz, welches irgend ein chlorsaures Salz enthält, muss sich stets chlorsaures Anilin bilden. Der Unterschied besteht nur darin, dass manche Druckereien das chlorsaure Anilin auf dem Gewebe durch ein Gemisch von chlorsaurem Kali und einem Anilinsalze erzeugen, während andere es schon ganz gebildet aufdrucken. Offenbar aber wird man an der Zeitdauer der sogenannten Oxydation des Anilinschwarz in dem Maasse gewinnen, als man die Reactionen, welche auf dem Gewebe stattfinden müssen, zu vereinfachen im Stande ist. Man kann das Anilinschwarz als das Resultat von zwei ganz verschiedenen Reactionen betrachten: 1) Zersetzung des chlorsauren Anilins; 2) Oxydation des Anilinsalzes, welches dem chlorsauren Salze beigemischt ist. Durch die

Zersetzung des chlorsauren Anilins entstehen chlorirte Produkte des Anilin. Vielleicht können sich dabei mehrere Substitutionsgrade bilden, was die Verschiedenheit der Resultate erklären würde. Aber ausser diesen chlorirten Produkten, welche nur einen Theil des jetzigen Anilinschwarz ausmachen, bildet sich noch ein anderes Produkt, welches das Resultat der Oxydation des Anilinsalzes ist. Das Anilinschwarz besteht daher aus zwei Schwarz. Das eine, durch die chlorirten Substitutionen des Anilin gebildet, ist sehr echt und widersteht fast allen chemischen Agentien; aber es ist kein so schönes Schwarz, wie dasjenige, welches das Gemisch der zwei Schwarz giebt, das seinen Glanz und Effect nur durch die Vermischung mit dem zweiten Produkt erhält, welches sich durch die Oxydation des Anilinsalzes bildet. Dieses zweite Produkt hat eine dunkle, violetblaue Farbe, welche in hinreichend concentrirtem Zustande schwarz ist; es ist aber viel weniger echt als das erstere; es wird durch die geringste Menge freier Säure grünlich; der Seife widersteht es vollkommen. Diese zwei Schwarz, das braune Schwarz, und das blaue Schwarz, vermischt, bilden das jetzige Anilinschwarz. Um ein schönes Schwarz zu bekommen, muss man daher die Mischung der zwei Nüancen so berechnen, dass man sowohl das Maximum von Lebhaftigkeit als das Maximum von Echtheit erhält, deren dieses Gemisch fähig ist. Diess hängt von dem Verhältniss des chlorsauren Salzes ab, welches die Farbe enthält.

Brandt hat zu seinen Versuchen ein Anilin angewendet, welches Toluidin und Pseudotoluidin enthielt. Er hat dann die Versuche mit reinem Anilin wiederholt und dieselben Resultate erhalten, er ist daher der Ansicht, dass man dieselbe Theorie für das Schwarz dieser drei Basen gelten lassen könne. Jedes dieser drei Schwarz bestände also aus zwei besonderen Theilen; einem durch die chlorirten Substitutionen der Basis gebildeten und einem durch die Oxydation des Salzes derselben Basis entstandenen. — Das gegenwärtig wieder in verstärktem Maasse auftretende Nachgrünen des Anilinschwarz ist nach Brandt nicht zu beseitigen durch das Suchen nach einem Anilinschwarz, welches durch Säure nicht grün wird, weil diese Reaction bis

zu einem gewissen Grade mit jedem Anilinschwarz als solchem verbunden ist. Die Reaktion lässt sich aber abschwächen oder verstärken, je nachdem die Druckfarbe einen kleineren oder grösseren Ueberschuss an Säure enthält, nach der angewandten grösseren oder kleineren Menge von chlorsaurem Anilin, überhaupt nach der stärkeren oder schwächeren Concentration der Farbe. Je concentrirter ein Anilinschwarz gehalten wird, desto weniger wird es durch Befeuchten von Säuren nüancirt, desto weniger ist auch das Nachgrünen zu befürchten und umgekehrt. Brandt glaubt auch, dass das jetzt wieder stärker auftretende Nachgrünen mit der jetzt häufigeren Verwendung reinen Anilinöles zusammenhänge, da nun dem reinen Blauschwarz das violette Pseudotoluidinschwarz und das bräunliche Toluidinschwarz fehlt. Um so mehr sei jetzt der Gehalt der Druckfarbe an chlorsaurem und salzsaurem Anilin zu erhöhen. Wird eine Waare, die mit genügend concentrirtem Schwarz bedruckt ist, nach dem Sodabad herzhaft gechlort bis das Schwarz einen braunen Stich annimmt, und wird sie hernach durch ein starkes Seifenbad genommen, so erholt sich die Farbe wieder vollständig und man hat auf der Baumwolle ein Schwarz, welches sehr schwer in Grün überzuführen ist, also auch kein Nachgrünen auf dem Lager befürchten lässt, um so weniger, wenn man als weiteres Präservativ der Appreturmasse ein gewisses Quantum Magnesia einverleibt.

Nach Lamy erhält man, je nachdem man das Anilinschwarz durch chromsaures Kali oder durch Soda passirt, verschiedene Nüancen. Bei der Passage durch Kalichromat, Seifen, Waschen und Passiren durch ein schwaches Bad von Chlorsoda erhält man eine violette Farbe; bei der Passage durch Soda, Seifen und Waschen erhält man eine blaue Nüance. Taucht man beide Farben in ein 7° B. starkes salzsaures Bad von + 18° C, so bemerkt man, dass das Violet besser widersteht, als das Blau, welches sofort grün wird. Man muss sich fragen, ob die blaue und die violette Nüance nicht eine und dieselbe Verbindung, aber in verschiedenen Graden der Oxydation, seien, und ob das Schwarz selbst nicht eine Vereinigung über einander liegender Lagen der beiden Nüancen sei. Lamy

behandelte mit der Mischung zu Anilinschwarz bedruckte Stoffe aus der Oxydirkammer nach verschiedenen Zeiten der Oxydation mit chromsaurem Kali und Soda und erhielt so viele violette und blaue Töne, als er Proben aus der Oxydirkammer entnahm. Führte er die Probe mit einem vollständig oxydirten Stücke Zeug aus, so erhielt er mit chromsaurem Kali ein violettes Schwarz, mit Soda ein Blauschwarz. Das violette Schwarz widersteht Waschen mit Säuren, wie dem Licht, bedeutend besser, als das Blauschwarz. Man hat auch, um das Resultat zu prüfen, den gleichen Versuch mit einem stark anilinhaltigen Schwarz vorgenommen (90 Gramm Anilinöl per Liter Farbe). Die Oxydation erfolgte bei + 28° bis 30° C. 43 Stunden lang. Eine Probe dieses Schwarz wurde durch chromsaures Kali passirt, gewaschen, und durch Chlorsoda gezogen. Ein zweites Muster wurde durch Chlorkalk passirt und gewaschen, ein drittes durch Chlorsoda passirt und gewaschen, ein viertes durch Chlorosoda passirt und mit Soda gewaschen, ein fünftes durch Soda gezogen, gewaschen, geseift und dann durch Chlorsoda passirt; ein sechstes schliesslich drei Viertelstunden gedämpft, chlorirt und gewaschen. Dabei ergab sich, dass dasjenige Schwarz am besten widerstand und am wenigsten vergrünte, dessen Oxydation am weitesten getrieben war.

Wir wollen hier auch auf das von Witz beobachtete Verhalten des Anilinschwarz gegen Uebermangansäure aufmerksam machen. Taucht man einen Baumwollenfleck, auf welchem fertiges Anilinschwarz fixirt ist, in verdünnte Schwefelsäure von 1,0614 spec. Gew. und setzt derselben gleichzeitig etwas kalt gesättigte Lösung von übermangansaurem Kali zu, so färbt sich das Schwarz zuerst grün, die grüne Färbung wird jedoch bald durch einen braunen Niederschlag von Manganoxyd verdeckt, und wenn man jetzt durch eine saure Flüssigkeit nimmt — am vortheilhaftesten durch eine Oxalsäurelösung, so verschwindet das Schwarz, der Fleck wird vollkommen weiss, ohne dass dabei, wie bei der bekannten Entfärbung des Anilinschwarz durch Chlor, der Stoff wesentlich leidet. Man kann die Reaction auch derart vornehmen, dass man abwechselungsweise mit der Lösung von übermangansaurem Kali und einer Oxalsäure-

lösung oder auch mit krystallisirter Oxalsäure operirt, um die schwarze Farbe gänzlich oder nur stellenweise zu entfernen, und ist damit ein Mittel an die Hand gegeben, theilweise oder ganz verunglückte anilinschwarze Farbe zu retten, indem man die fehlerhaften Stellen oder die ganzen Stücke weiss macht.

Schliesslich wollen wir erwähnen, dass J. J. Coquillon in einer Note an die Akademie der Wissenschaften zu Paris dargethan hat, dass es zur Erlangung einer Anilinschwärze keines Metalls bedarf, sondern dass man dasselbe einfach durch die Wirkung des Sauerstoffes im status nascens auf gewisse Anilinsalze erhält. — Eine concentrirte schwefelsaure Salzlösung unterwirft man der Wirkung zweier Bunsen'schen Elemente mit Platin-Elektroden. An der dem positiven Pole entsprechenden Elektrode wird sich, wie schon Letheby bewiesen, ein veilchenblaues, an verschiedenen Stellen grünes Häutchen zeigen. Verlängert man den Versuch bis 12 oder 24 Stunden, so bildet sich an der positiven Elektrode eine ziemlich anhaftende, jedoch leicht zu entfernende schwarze Masse. Diese Substanz ergiebt, behandelt mit Aether und Alkohol und in der Trockenstube getrocknet, eine amorphe schwarze Masse mit einigem grünen Reflexe und unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Nimmt man einige Theilchen dieses Körpers, giesst darauf einen Tropfen Schwefelsäure und breitet dieses in dünner Lage auf einer porcellanenen Untertasse aus, so nimmt dieses Schwarz eine grünliche Färbung an. In Berührung mit Alkalien wird der Körper im Gegentheil wieder von einem sammtartigen Schwarz. Der entstehende Wasserstoff ist ohne Wirkung auf ihn. Um sicher zu sein, dass dieses Schwarz wirklich durch den entstehenden Sauerstoff und nicht durch die als Elektrode dienende Platinplatte erzeugt wurde, bediente Coquillon sich zweier Elektroden von Gasretorten-Kohle. Die nach Verlauf von 12 und 24 Stunden erlangten Resultate waren dieselben, wie vorhin. Eine schwarze und anhaftende Masse sass an der Kohle des positiven Pols, während um die Kohle des negativen Poles sich Wasserstoffbläschen befanden.

Das salpetersaure Anilin, auf welches Coquillon alsdann

operirte, gab gleichfalls einen schwarzen Niederschlag, der in Berührung mit Alkalien einen sammetnen Schein annahm. Schwefelsäure zersetzt diesen Niederschlag und erzeugt eine kastanienbraune Färbung. Die Zusammensetzung dieser Schwärze muss von derjenigen verschieden sein, welche man mit schwefelsaurem Salze erhält. Das chlorwasserstoffsaure Anilin gab nun dem positiven Pol ein schwarz verwischtes Produkt; jedoch ist es wahrscheinlich, dass in diesem Falle die Wirkung eine zusammengesetzte und dass ausser Sauerstoff noch entstehendes Chlor vorhanden ist, welches die Resultate verwirrt. Mit zwei organischen Salzen zeigten sich folgende wichtige Verschiedenheiten. Essigsaures Anilin giebt am positiven Pol eine schwarze klebrige Masse, zum Theil löslich in dem Salz, welches dieselbe umgiebt. Die concentrirte Lösung des weinsauren Anilin gab kein Resultat; am positiven Pole zeigte sich nicht die geringste Färbung.

Aus diesen Versuchen kann geschlossen werden, dass: 1) es möglich ist, ohne Intervention irgend eines Metalls Anilinschwärzen zu erhalten, 2) die Anilinsalze in Gegenwart des entstehenden Sauerstoffes auf verschiedene Weise sich verhalten. Die Analysen dieser zusammengesetzten Körper können zweifellos die Aufmerksamkeit auf ihre Zusammensetzungen lenken.

J. J. Coquillon hat vorstehende Arbeit fortgesetzt, und weisst nun nach (in Bullet de la soc. chim. XXV Nr. 1 p. 46) dass Anilinschwarz aus salpetersaurem oder aus essigsaurem Salz sich dem aus arsensaurem, phosphorsaurem, salzsaurem, schwefelsaurem Anilin erhaltenen Produkt durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure unterscheidet, so dass sich für ersteres auch eine besondere chemische Zusammensetzung ergeben wird. Das Schwarz aus arsensaurem und phosphorsaurem Salz löst sich in concentrirter Schwefelsäure und zwar mit violettrother Farbe, und die schwefelsaure Lösung scheidet auf Zusatz von Wasser grüngefärbte Flocken aus, analog dem Verhalten des aus salzsaurem oder schwefelsaurem Anilin entstandenen Produktes, aber die Bildung des Farbstoffes geht viel langsamer und schwieriger vor sich, als bei Anwendung

einer der beiden letzteren Verbindungen. Zwei Bunsen'sche Elemente liefern nach Verfluss von 12 Stunden nur ganz geringe Mengen dieses schwarzen Niederschlages. Ein dem industriellen Anilinschwarz entsprechendes Produkt scheinen nur das salzsaure und das schwefelsaure Anilin zu liefern. Werden dieselben in concentrirter Lösung verwendet, welche Bedingung für ein Gelingen des Versuches unerlässlich ist, so scheidet ein Strom von der Stärke zweier Bunsen'schen Elemente nach 24 Stunden am positiven Pol das Schwarz in Form einer dicken, breiartigen Masse aus, während am negativen Pol sich Wasserstoff entwickelt. Der Niederschlag, gewaschen und getrocknet, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe auf, und die Lösung wird durch Zusatz von Wasser gefällt, indem ein grüner Niederschlag entsteht. Ganz dieselbe Reaktion giebt eine in Anilinschwarz gefärbte Baumwolle. Die grünen Flocken gehen beim Neutralisiren der Säure mit Ammoniak oder Pottasche in Schwarz über. Bemerkenswerth ist die besondere Vorsicht, welche Coquillon bei Anordnung der Elektroden getroffen hat, weil dieselbe mit einer anderen Frage zusammenhängt, mit der wiederholt ventilirten Frage, ob für die Bildung von Anilinschwarz die Mitwirkung eines Metallsalzes absolut nothwendig sei oder nicht. Er verwendete deshalb als Elektroden Kohlenstifte von 100 Millimeter Länge und umwickelt dieselben je an ihrem oberen Theile mit Platindraht, welcher mit den Bunsen'schen Elementen verbunden ist. Der untere Theil der Kohlenstifte taucht in die Anilinsalzlösung ein. Die Kohlenstifte aber wurden vor dem Gebrauche in einer zum Rothglühen erhitzten Porzellanröhre drei Stunden lang der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt, hierauf mit Salpetersäure ausgekocht, nochmals mit Chlor behandelt und mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Diese Vorsicht, die Kohle (das Material der beiden Pole) von jedem etwaigen Metallgehalt zu befreien, sollte die Untersuchung von der oben berührten Streitfrage unabhängig machen; da aber trotz aller Abwesenheit eines Metalles oder einer metallischen Verbindung am positiven Pole gleichwohl Anilinschwarz aufgetreten ist, so hat sie dieselbe zugleich entschieden und zwar dahin beantwortet, dass

Anilinschwarz auch ohne die Vermittlung einer Metallverbindung sich bilden kann.

Fr. Goppelsröder beschäftigte sich ebenfalls mit dem elektrolytischen Anilinschwarz und veröffentlichte die Ergebnisse seiner Untersuchungen in einer als Monographie erschienenen Arbeit. (Etudes electrochimique des Dérivés du Benzol. Mulhouse 1876.)

Wenn ein schwacher oder starker Strom durch eine kalte oder warme wässerige, verdünnte oder concentrirte, neutrale oder saure Lösung von Anilinchlorhydrat, -sulfat oder -oxalat geht, so bildet sich in mehr oder weniger kurzer Zeit am positiven Pole ein grüner Niederschlag, welcher durch Violet und Blauviolet gehend, zuletzt dunkel indigblau wird. Das Tartrat, Oxalat und Acetat geben nur einen braunen Niederschlag, begleitet von wenig Grün. Aendert man die Pole, so tritt an dem bisher positiven Pole Entfärbung ein und dieselben Erscheinungen zeigen sich an dem negativen Pole. Die Reaktion ist sehr empfindlich, 1 Milligramm Chlorhydrat in 60 C.-C. Wasser gelöst, gab nach einigen Stunden noch immer eine grüne Färbung am positiven Pole. Mit einer Lösung von 1 Milligramm desselben Salzes in 30 C.-C. Wasser erhielt man nicht nur die grüne, sondern auch die blaue und violette Reaktion. Mit 2,5 Milligramm Anilinchlorhydrat in 30 C.-C. Wasser trat nach 2 Stunden Blau und theilweise Grasgrün auf; 1 Stunde später hatte sich die Flüssigkeit gelbbraun und noch später sehr deutlich grün gefärbt. Die Flüssigkeit, in welcher die positive Elektrode hängt, zeigt sehr verschiedene Farben, bald Gelb, bald Orangeroth, bald Violet; wenn das Anilinsalz vollständig zersetzt ist, so erscheint sie farblos. Filtrirpapier, Baumwolle, Wolle und Seide, welche zur Ueberleitung des Stromes aus der einen Zersetzungszelle in die andere dienten, bedeckten sich gleichfalls mit dem Farbstoff, der an der Elektrode entstand, doch war ihre Färbung sehr verschieden, was daher kommt, dass die Flüssigkeit verschieden gefärbte Substanzen enthält, welche sich durch die Capillarität der Fasern trennen. Die negative Elektrode wird nur mit einem leichten schwarzen Schleim bedeckt und am Boden der nega-

tiven Zelle bildet sich nur ein leichter, gelblich brauner Absatz. Die Flüssigkeit in dieser Zelle ist gelblich oder röthlich braun gefärbt.

Der grüne Absatz, welchen man zuerst am positiven Pole erhält, wird im trockenen Zustande durch Ozon nicht verändert; er wird aber im Ammoniakgas grünblau, darauf blau; nach dem Verdampfen des Ammoniaks wird er von Neuem grün. Im feuchten Zustande wird er durch Ozon verändert, durch Erhitzen mit zweifach chromsaurem Kalium ändert er sich in Dunkelviolettblau und wird durch Säuren wieder grün. Der dunkelindigblaue Niederschlag ist ein Gemenge von verschiedenen Farbstoffen, unter welchen sich Anilinschwarz findet; jene können durch die gewöhnlichen Lösungsmittel Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, verdünnte Säuren und Alkalien getrennt werden. Die Qualität und Quantität dieser Farbstoffe, welche das Schwarz begleiten, hängen von der Natur und Concentration der Flüssigkeit, von der Stärke des elektrischen Stromes, von der Temperatur und anderen Nebenumständen ab. Nach völliger Reinigung ist der Niederschlag am positiven Pole ein schönes krystallinisches Schwarz mit metallischem Glanze, nicht sublimirbar, unlöslich im Wasser, Alkohol, Benzol und dessen Homologen, unveränderlich in schwachen Säuren, selbst beim Kochen, aber grünwerdend durch Kochen mit concentrirter Essigsäure; er widersteht übrigens der Einwirkung reducirender und oxydirender Körper, ist im feuchten und trockenen Zustande unveränderlich durch Ozon, sowie durch elektrolytischen Sauerstoff und Wasserstoff; durch nascirenden Wasserstoff und durch Chlor. Er ist unlöslich in Alkalien, wird aber dadurch zum Theil modificirt, denn Alkohol zieht darnach einen blauen Farbstoff aus, welcher durch Ammoniak grün und durch Säuren gelb wird. Wird das elektrolytische Schwarz unter Druck mit Alkohol erhitzt, so geht es in ein dunkles Violet über, welches durch Alkalien schöner wird und in verdünnten Säuren unveränderlich ist.

Das Schwarz löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer violetten, grünblauen oder braunen Flüssigkeit, je nachdem die Schwefelsäure mehr oder weniger energisch einwirkt.

Die violetten, braunen und grünen Lösungen geben mit Wasser einen grünen Niederschlag. Die filtrirte Flüssigkeit ist farblos und röthlich und enthält im letzteren Falle einen rothen Körper, dessen alkoholische Lösung mit Ammoniak versetzt ein schönes Rosa giebt, welches ähnlich dem Naphtalin roth fluorescirt. Der durch Vermischen der schwefelsauren Lösung des Schwarz mit Wasser erhaltene grüne Niederschlag ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, obgleich er sich in Wasser so fein vertheilt, dass er grün gelöst erscheint. Dieses Grün ist im warmer Schwefelsäure mit blassvioletter Farbe löslich und wird durch Wasser gefällt. Wenn man es längere Zeit mit Schwefelsäure erhitzt, so färbt sich das Wasser nachher roth und Ammoniak bringt dann eine bläuliche gelb fluorescirende Wirkung hervor. Mit kaustischem Kali wird es bläulich und die filtrirte Flüssigkeit roth; durch Ammoniak violet und selbst schwarz, aber Essigsäure färbt es von Neuem grün. Nach Hinzufügung von Ammoniak oder einem fixen Alkali wird die wässerige Flüssigkeit, in welcher das Grün suspendirt ist, intensiv blau, aber der Farbstoff bleibt immer suspendirt; nur eine ganz kleine Menge löst sich, denn die filtrirte Flüssigkeit ist schwach violetblau gefärbt. Durch nascirenden Wasserstoff verschwindet die Farbe allmählig. Das elektrolytische Schwarz entwickelt, wenn es mit Natronkalk in einem Verbrennungsrohre zur Rothgluth erhitzt wird, weisse Dämpfe, welche den Geruch des Anilins haben und Curcuma bräunen; erhitzt man stärker, so entsteht Ammoniak. Wenn die Natronkalkschicht nicht lang genug ist, so erhält man zugleich ein violettes Sublimat, welches sich in Alkohol zu einer Flüssigkeit löst, die im durchscheinenden Tageslichte violettblau, bei künstlichem Licht violetroth erscheint, diese Lösung wird durch Chlorwasserstoffsäure grün und durch Alkalien wieder blau. Die Gegenwart von Stickstoff in dem elektrolytischen Schwarz wurde auch durch Einwirkung von Alkali dargethan. Die optische Prüfung des elektrolytischen Schwarz hat ergeben, dass es schwächer ist als die übrigen Anilinschwarze, mit denen Fr. Goppelsröder es vergleichen konnte. Goppelsröder giebt diese Mittheilungen, mit deren Gegenstand er sich schon seit mehreren

Jahren beschäftigt hat, wird aber, nachdem J. J. Coquillon zuerst damit an die Oeffentlichkeit getreten ist, Letzterem die weitere Untersuchung dieses Anilinschwarz überlassen.

Das zur Analyse verwendete elektrolytische Anilinschwarz wurde durch Einwirkung eines Stromes auf eine wässerige Lösung von reinem Anilinchlorhydrat erhalten. Das auf der positiven Elektrode abgesetzte Produkt wurde durch successive Behandlung mit Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und nochmals Alkohol erhalten. Hiernach erschien es als ein sammetschwarzes Pulver, welches bei 110° C. getrocknet wurde. Die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes geschah durch Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff. Der Stickstoff wurde als Gas bestimmt. Die Elementaranalysen, welche Goppelsröder in Gemeinschaft mit Schmidt, Amsler und Barrelet ausführte, ergaben im Mittel die Formel $C_{24}H_{21}N_4Cl$. Durch Kochen mit verdünnter wässeriger Kalilösung giebt die Verbindung ihr Chlor ab und verwandelt sich in eine dünne Substanz von krystallinischem Ansehen mit metallischem Reflex. Die sammetschwarze Verbindung ist das Monochlorhydrat der Tetraminbase $C_{24}H_{20}N_4$, welche, wie andere Polybasen der aromatischen Reihe, am leichtesten monacide Salze giebt. Das durch Electrolyse von Anilinchlorhydrat erhaltene Produkt hat sonach die Formel $(C_{24}H_{20}N_4 + HCl)$; das durch Elektrolyse des Sulfates erhaltene Produkt ist $(2C_{24}H_{20}N_4 + H_2SO_4)$. Wenn man das elektrolytische Schwarz erhitzt, so entwickeln sich Anilindämpfe; zu gleicher Zeit sublimirt ein violetter Farbstoff. Behandelt man das Anilinschwarz in geschlossenen Röhren bei einer Temperatur von mindestens 190° C. mit Anilin, Methyldiphenylamin, Pseudotoluidin, Methylanilin und Nitrobenzol, so wird es angegriffen, indem sich die letztgenannten Substanzen färben: Anilin wird violet, Methyldiphenylamin braun, Pseudotoluidin braunviolet, Methylanilin braunroth und Nitrobenzol rothbraun. Durch analoge Behandlung färbt sich Alkohol violet und diese Lösung giebt folgende Reaktionen: Sie entfärbt sich mit Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure und nimmt durch nachträglichen Zusatz von Ammoniak ihre Farbe wieder an. Durch Salzsäure und schweflige

Säure wird sie zerstört, mit geringen Mengen von kaustischem Kali blau, mit einem Ueberschusse rothviolet, mit Salpetersäure violetbraun, mit Essigsäure braun und letztere Färbung geht durch Kalilauge wieder in Violet über. Unter ähnlichen Bedingungen wird das Schwarz auch von Aethyljodür angegriffen.

In gleicher Weise wie Goppelsröder will auch Préquignon Anilinschwarz durch Leiten des elektrischen Stromes durch eine Lösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Anilin darstellen.

R. Nietzki suchte ebenfalls die Constitution des Anilinschwarz zu ermitteln und zwar des aus Anilin bei Gegenwart von Kaliumchlorat und eines Kupfersalzes dargestellten. Das Anilin war aus reinem Benzol dargestellt, siedete bei 182° C. und gab mit Quecksilberchlorid kein Fuchsin mehr. Eine von Armand Müller veröffentlichte Vorschrift gab gute Resultate. 20 Gramm Kaliumchlorat, 40 Gramm Kupfersulfat, 16 Gramm Chlorammonium und 40 Gramm Anilinchlorhydrat wurden in 500 C.-C. Wasser gelöst und auf etwa 60° C. erwärmt. Unter Aufblähen und Ausstossen von nach Chlorpikrin riechenden Dämpfen verwandelt sich die Flüssigkeit in einen schwarz grünlichen Brei. Diese Dämpfe traten übrigens nicht oder doch nur spurenweise auf, als ein durch Umkrystallisiren gereinigtes Anilinsalz angewendet wurde und Nietzki vermuthet, dass sie einer Spur von Nitrobenzol ihr Dasein verdanken. Ein Zusatz von Salzsäure beschleunigte den Process übrigens bedeutend. Der ausgeschiedene feste Körper wurde wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, dann getrocknet, zerrieben und nach einander mit verschiedenen Lösungsmitteln: Benzol, Aether, Petroleumäther und Alkohol behandelt. Später begnügte sich Nietzki, ihn mit salzsäurehaltigem Alkohol wiederholt auszukochen, welcher reichliche Mengen einer braunen Substanz auszog. Ein dunkelgrünes glanzloses Pulver blieb zurück.

Nach H. Rheineck ist dasselbe das Chlorhydrat einer Base, für welche er den Namen Nigranilin vorschlägt. Alkalien verwandelten die grünliche Farbe in ein sehr dunkles Violet, die so erhaltene Base stellte nach dem Trocknen ein dunkel kupferglänzendes Pulver dar. Für sich oder mit Natron-

kalk trocken erhitzt, gab sie ein basisches Destillat, in welchem sich reichlich Anilin nachweisen lässt. Wie Coquillon zuerst fand und R. Mayer bestätigt, löst sich das Anilinschwarz mit violetter Farbe in concentrirter Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser in Gestalt des Sulfates wieder abgeschieden. Ersterer hatte dasselbe aus Anilinsalzen durch Elektrolyse, Letzterer durch Einwirkung von Kaliumpermanganat erhalten. Auch die vorliegende Substanz zeigt diese Eigenschaft. Mit Schwefelsäure übergossen, löste sie sich unter reichlicher Entwickelung von Salzsäuregas, ein Beweis, dass ein Chlorhydrat vorlag. Die entstandene schön violette Flüssigkeit liess auf Wasserzusatz das Sulfat in Gestalt von grünen Flocken fallen.

Nietzki versuchte nun den Körper auf diese Weise zu reinigen, stiess hier jedoch auf technische Schwierigkeiten, welche ihn veranlassten, diesen Weg zu verlassen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure liess sich durch ein Asbestfilter nur äusserst schwer filtriren und das erhaltene Produkt hinterliess beim Verbrennen noch immer einen bedeutenden Arsengehalt. Ein anderes Lösungsmittel wurde im Anilin gefunden, dasselbe nahm schon in der Kälte das Chlorhydrat mit schmutzig grüner Farbe auf, noch leichter die aus diesem dargestellte Base. Die von letzterer erhaltene Lösung besass eine schön indigblaue Farbe; durch eine Spur Säure wurde dieselbe jedoch in das vorerwähnte schmutzige Grün verwandelt, ein Beweis, dass die entstandenen Salze durch einen Anilinüberschuss nicht zersetzt werden. Durch Uebersättigen des Anilins mit Salzsäure wurde die grösste Menge des Körpers wieder niedergeschlagen; doch blieb ein nicht unbedeutender Antheil in der concentrirten Anilinsalzlösung gelöst und ertheilte derselben eine braungrüne Färbung. Um eine mögliche Einwirkung des Anilins zu vermeiden, wurde bei der Temperatur des Wasserbades gearbeitet. Die erhaltene Ausbeute war gleichwohl eine sehr geringe und betrug bei Anwendung von 1 Ko. Anilin kaum mehr als 1 Gramm. Das so erhaltene Chlorhydrat wurde getrocknet und nochmals mit Alkohol und schliesslich mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Durch einige Chlorbestimmungen, welche in den bei verschiedenen Operationen erhaltenen Substanzen vorgenommen

wurden, überzeugte sich Nietzki von der constanten Zusammensetzung derselben und schritt deshalb zur vollständigen Analyse des Körpers. Die einzigen Versuche das Anilinschwarz zu analysiren, sind von Rheineck und von A. Müller gemacht worden. Ersterer beschränkt sich auf eine Chlorbestimmung in dem Chlorhydrat und findet darin 8,9 Proc. Chlorwasserstoffsäure. Letzterer berechnet aus seinen Analysen die Formel $C_{12}H_{14}N_2O_{11}$. Da derselbe das Rohprodukt analysirt und eines Chlorgehaltes gar nicht erwähnt, so ist anzunehmen, dass er denselben als Sauerstoff in Rechnung gezogen hat. Obige Formel lässt ferner vermuthen, dass die Substanz stark aschehaltig gewesen sei; denn aus seinen Analysen glaubt Nietzki schliessen zu können, dass das Anilinschwarz als solches nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff besteht. Das bei 100° C. getrocknete Chlorhydrat ergab folgende Zahlen:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
C	68,29	68,95	69,15	—	—	—	—
H	4,90	5,10	5,26	—	—	—	—
N	—	—	—	13,65	—	—	—
Cl	—	—	—	—	11,64	11,84	11,88

Die beiden C-H-Bestimmungen I und II, sowie die drei Cl-Bestimmungen repräsentiren jede eine besondere Darstellung. Die C-H-Bestimmung III und die N-Bestimmung IV rühren von einer Substanz her. Das relative Verhältniss zwischen N und Cl lässt hier unzweideutig erkennen, dass der Körper das einsäurige Salz eines Triamines ist, und wenn man in Betracht zieht, dass der Körper aus reinem Anilin entstanden ist, also nothwendig die Kohlenstoffatome in der Sechszahl enthalten muss, so gelangt man zu der Formel: $C_{18}H_{15}N_3HCl$. Nietzki hebt in seiner Arbeit hervor, dass die für die Analyse III, welche dieser Formel am nächsten kommt, verwendete Substanz mit besonderer Sorgfalt durch längeres Auskochen mit Alkohol gereinigt, während I und II nach dem Fällen aus Anilin nur mit verdünnter Salzsäure ausgekocht wurden, und dass ferner die Verbrennung selbst im Sauerstoffstrom beendigt wurde, da nach den gemachten Erfahrungen die Substanz mit Bleichromat nur äusserst schwer verbrannte.

Obige Formel entspricht der Zusammensetzung des von A. W. Hofmann und A. Geyger dargestellten Azodiphenylblaues und des Violanilins von Girard, de Laire und Chapotaut, wenn diese Körper nicht identisch sind. Nimmt man an, dass das Anilinschwarz eine diesen Körpern isomere Verbindung sei, so ist seine Bildung sehr einfach erklärt. Es treten drei Anilinmoleküle unter Austritt von sechs Wasserstoffatomen zusammen nach dem Schema:

$$\left(\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\Big\}N\right)3 = \begin{matrix}C_6H_4H\\C_6H_3H\\C_6H_4H\end{matrix}\Bigg\}N_3 + 6H.$$

Auf gleiche Weise erklären Girard, de Laire und Chapotaut die Bildung des Violanilins, bringen jedoch für die Zusammensetzung des Körpers selbst keine analytischen Belege bei. Was nun die zahlreichen Entstehungsweisen des Anilinschwarz betrifft, so beruhen dieselben doch schliesslich alle auf einem Oxydationsprocess. In welcher Weise die Metallsalze und speciell die Kupfersalze hier wirken, und warum eine geringe Spur der letzteren zur Bildung einer bedeutenden Menge des Körpers hinreicht, ist zwar immer noch nicht völlig aufgeklärt, doch glaubt Nietzki, dass die Ansicht Rosenstiehl's, welcher den Grund in der leichten Zersetzbarkeit des Kupferchlorates sucht, die richtige sei, zumal ein ähnlicher Fall in der Bildung des Methylviolets aus Dimethylamin vorliege.

In der Absicht, zu versuchen, ob es möglich sei, Permanganate organischer Basen darzustellen, prüfte Richard Meyer das Verhalten von Salzen des Anilins gegen eine Lösung von Kaliumpermanganat. Er erhielt unter Reduktion des Reagens einen dunkel gefärbten Niederschlag, dessen Eigenschaften vermuthen liessen, dass es Anilinschwarz sei. Um die Ausscheidung von Manganoxyden zu vermeiden, operirte Meyer in der Folge in stark sauren Lösungen; und obwohl er fand, dass salzsaures und schwefelsaures Anilin sich augenscheinlich ganz gleich verhalten, so gab er doch zur Darstellung des Körpers dem letzteren Salze den Vorzug, da in salzsaurer Lösung in Folge einer Chlorentwickelung leicht neben dem eigentlichen Reaktionsprodukte chlorirte Verbindungen entstehen

könnten, deren Auftreten die Einfachheit des Processes trüben müsste. Aus reinem Anilin, welches vollständig zwischen 182° bis 183° C. überging, wurde daher eine ziemlich concentrirte Sulfatlösung bereitet, und diese dann noch mit einem bedeutenden Ueberschuss von Schwefelsäure versetzt. Eine gleichfalls nahezu concentrirte Lösung von übermangansaurem Kalium erzeugte in derselben einen tief olivengrünen, fast schwarzen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen durch Alkalien in das bekannte Blauschwarz übergeführt wird. — Beim Waschen des ursprünglichen Niederschlags fand sich übrigens, dass die Schwefelsäure auf diese Weise aus ihm nur schwer zu entfernen ist. Immer und immer gab das Waschwasser noch eine ganz schwache Reaktion mit Chlorbarium und als das Waschen endlich unterbrochen wurde, gab der Körper an kochendes Wasser sehr merkliche und an Sodalösung reichliche Mengen Schwefelsäure ab. Dieses Verhalten scheint darauf zu deuten, dass der olivengrüne Körper ein Sulfat ist, welches aber schon durch andauerndes Waschen mit Wasser allmählig zersetzt wird. Es steht in einer gewissen Beziehung zu der Erfahrung, dass man nöthigenfalls bei der Entwickelung des Anilinschwarz auf der Baumwollfaser das übliche alkalische Bad auch durch eine andauernde Wäsche mit blossem Wasser ersetzen kann, um das zunächst erhaltene Grünschwarz in Blauschwarz überzuführen. Zu den mitgetheilten Reaktionen, welche den erhaltenen Körper nach Meyer wohl ziemlich sicher als Anilinschwarz charakterisiren, hat derselbe noch hinzuzufügen, dass er auch die, den Kattundruckern bekannte Reaktion Camille Köchlin's giebt: Uebergang des Schwarz in ein blasses Rothbraun durch energische Einwirkung von Chlorkalklösung. Der aus der sauren Lösung gefällte und gewaschene Niederschlag bildet nach dem Trocknen ein schwarzes, noch immer grünstichiges amorphes Pulver, in dem sich, wie zu erwarten, reichlich Stickstoff nachweisen liess. Beim Erwärmen bläht es sich unter Ausstossung strenger, aromatisch riechender Dämpfe auf und bildet dann eine blasige, glänzende Kohle, welche nur langsam und ohne Flamme, zuletzt aber vollständig und ohne Rückstand verbrennt. Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig lassen den Körper

ungelöst, färben sich aber mehr oder weniger olivenfarbig. Das Auftreten violetter Farbentöne hat Meyer nirgends beobachtet. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn leicht mit tiefblauschwarzer Farbe. Die Lösung verträgt gelindes Erwärmen; bei stärkerem Erhitzen giebt sie aber schweflige Säure aus und nimmt eine braune Farbe an. Giesst man die schwefelsaure Lösung des Anilinschwarz in Wasser, so erhält man augenscheinlich den ursprünglichen Körper als flockigen, olivenschwarzen Niederschlag wieder gefällt. Von verschiedenen Versuchen, das Schwarz zu reduciren, welche Meyer mit zum Theil noch unbestimmtem Erfolge angestellt hat, seien hier nur die folgenden erwähnt: Zinn und Salzsäure verwandelt bei längerer Einwirkung das Schwarz in Braun; doch scheint der nascirende Wasserstoff hierbei nicht wesentlich zu sein, da saure Zinnchloridlösung eine ähnliche, vielleicht dieselbe Wirkung ausübt. Der Versuch ergab, dass das auf Kattun fixirte Anilinschwarz dasselbe Verhalten zeigt. Schwefelwasserstoff scheint in sauren Flüssigkeiten nicht einzuwirken, dagegen geht in alkalischen Flüssigkeiten die schwarze Farbe des Niederschlages in Gelbbraun über. Meyer lässt es dahingestellt, ob sein Anilinschwarz mit dem von Coquillon und Goppelsröder enthaltenen identisch sei. —

Die Entstehung von Anilinschwarz durch Einwirkung von Vanadinsalzen ist zuerst von Lightfoot angegeben worden. Derselbe hat in einer Arbeit „über den Einfluss des Kupfers bei der Bildung von Anilinschwarz“ erwähnt, dass auch Vanadin, Uran und Eisen die Erzeugung von Schwarz bewirken, und zwar werde das intensivste Schwarz durch das erstgenannte Metall erhalten*). Nachdem man zur Ueberzeugung gekommen ist, dass die Vanadinsalze viel rascher wirken, als die Kupfersalze, werden die ersteren seit einigen Jahren vielfach zur Erzeugung des Anilinschwarz verwendet. Guyard (Hugo Tamm) bespricht die Bildung von Anilinschwarz durch Vanadinsalze. Wenn man in ein normales Gemenge zur Bildung von Anilinschwarz, bestehend aus 100

*) Vanadinsalze werden jetzt von Samuel Mellor (auf den Magnesium Works, Patricroft) in grossem Maassstabe hergestellt.

Gramm Wasser, 8 Gramm salzsaurem Anilin und 3,5 bis 4 Gramm chlorsaurem Kalium oder Natrium, etwa 1 Centigramm Vanadinchlorür oder vanadinsaures Ammon bringt, so färbt sich die Flüssigkeit nach einigen Augenblicken dunkel und es entsteht sogleich ein reichlicher Niederschlag von Anilinschwarz. Nach etwa 48 Stunden hat sich die Flüssigkeit in einen dicken Schlamm verwandelt, welcher fast die ganze Menge Anilinschwarz, die bei dieser Reaktion überhaupt entstehen kann, enthält. Die Reaktion ist so empfindlich, dass 1 Theil Vanadinchlorür leicht 1000 Theile Anilinchlorhydrat in Anilinschwarz verwandeln kann und dass man in der Praxis zur Umwandlung von 500 Theilen Anilinsalz in Anilinschwarz nicht mehr als 1 Theil Vanadinchlorür oder vanadsaures Ammon anzuwenden braucht. Diese Entdeckung giebt die Möglichkeit an die Hand, Anilinschwarz mit gleicher Leichtigkeit zu färben und zu drucken und nichts kommt der Schönheit und Gleichmässigkeit der so erhaltenen Farben gleich. Besonderes Interesse knüpft sich aber an die Reaktion in theoretischer Hinsicht. Offenbar gehört sie zu den elegantesten der Chemie, und Ant. Guyard glaubt ihren Verlauf nicht besser charakterisiren zu können, als wenn er das Vanadin den „flüssigen Funken" (étincelle fluide) nennt, welcher die Verbrennung der flüssigen Mischung des Anilinsalzes und Chlorates bewirkt. Man erzeugt das Anilinschwarz durch einen einzigen Tropfen Vanadinsalz, wie man eine Feuersbrunst anlegt mittelst eines Zündhölzchens. —

Die Fähigkeit der Vanadinsalze, Anilinschwarz zu erzeugen, ist mehr als tausendmal so gross, als die des Kupfers, und wenn man die Eigenschaften des Vanadins erwägt, so lässt sich die Ursache hiervon leicht einsehen: Es giebt kein Metall, welches leichter aus seiner niedrigsten Oxydationsstufe in die höchste übergeht und umgekehrt. Unter dem Einflusse der schwächsten Reduktionsagentien geht Vanadinoxyd in Oxydul über und durch die schwächste Oxydation bildet Vanadinoxydul Vanadinsäure. Darin liegt nach Guyard der Schlüssel zu der merkwürdigen Wirkung der Vanadinverbindungen. Wenn man Vanadinsäure in Salzsäure löst, so entsteht Vanadinchlorür und wenn man letzteres an freier Luft eindampft, so verwandelt

es sich wieder zum Theil in Vanadinsäure. Bringt man Vanadinchlorür mit chlorsaurem Kali zusammen, so wird letzteres unter Entwickelung von Chlor zersetzt und es entsteht Vanadinsäure; wenn man umgekehrt ein alkalisches Vanadat mit Anilinchlorhydrat mischt, so wird das Vanadinoxyd sofort zu Oxydul oder zu Chlorür reducirt. Wenn man also in ein Gemisch eines Anilinsalzes und eines Chlorates 1 pro Mille Vanadinchlorür oder Vanadat zusetzt, so bildet sich Anilinschwarz mit gleicher Energie. Kommt Vanadin zugleich mit einem oxydirenden Salze und einem reducirenden organischen Salze in Berührung, so wird es momentan reducirt und gleich darauf wieder oxydirt, und dies dauert so lange fort, als noch eine Spur von Anilin zu oxydiren oder von Chlorat zu reduciren ist. Ein Metall, welches die Entstehung von Anilinschwarz bewirken soll, muss mindestens zwei auf nassem Wege in einander überzuführende Oxydationsstufen haben. Wenn aber diese Ueberführung nach Vorwärts und Rückwärts nicht mit gleicher Leichtigkeit geschieht, so ist das Metall zu dem genannten Zwecke trotzdem untauglich. Das Zinn z. B. eignet sich zur Darstellung von Anilinschwarz nicht; denn wenn auch sein Chlorür in Gegenwart von chlorsaurem Kali rasch in das Chlorid übergeht, so wirkt letzteres doch in keiner Weise oxydirend auf das Anilin. Man kann hierdurch nach Belieben die Entstehung von Anilinschwarz verzögern, selbst in einem Bade, welches Vanadin enthält. In der That beginnt der Farbstoff sich nicht früher zu bilden, als bis alles Zinn oxydirt ist, und nachdem das Schwarz entstanden ist, kann man es leicht durch Zusatz einer gewissen Menge von Zinnchlorür beseitigen. Wenn man ein höheres Oxyd, welches sich leicht zu einer niedrigeren Oxydationsstufe reducirt, mit einem Anilinsalze mischt, so kann man Substanzen, welche dem Anilinschwarz ähnlich sind, ohne Mitwirkung von chlorsaurem Kalium erzeugen; hierher gehören das übermangansaure Kalium, das zweifach chromsaure Kalium und das eisensaure Kalium. Die wolframsauren und molybdänsauren Alkalien aber erweisen sich zur Bildung von Anilinschwarz als ungeeignet. Niedere Oxyde dagegen bedürfen zur Erzeugung von Anilinschwarz der Mitwirkung der Chlorat

Hierher gehören die Oxyde des Cers, des Eisens, des Mangans und bis zu einem gewissen Grade auch die des Nickels, des Kobalts und Chroms. Letztere, welche sich nur schwer oxydiren, sind für sich weniger geeignet, aber bei Gegenwart von nur $^1/_{5000}$ eines Vanadinsalzes tragen sie doch zur Schwarzbildung bei. Die Oxyde des Urans, Wolframs und Molybdäns geben für sich sehr schönes Schwarz, während die höheren Oxyde dieser Metalle gar nicht reagiren. Wenn die Uranoxydsalze, wie Pinkney beobachtet zu haben glaubt, Anilinschwarz erzeugen, so kann dies nach Guyard nur daher rühren, dass sie aus einer Blende gewonnen sind, welche Vanadin enthält. Das Kupfer geht bekanntlich leicht aus einer höheren Oxydationsstufe in die niedere über und umgekehrt, und deshalb eignet es sich nächst dem Vanadin am besten zur Erzeugung von Anilinschwarz. Da die zur Umwandlung des Anilins in Schwarz nöthige Vanadinmenge so ausserordentlich gering zu sein braucht, so folgt, dass das zur Bildung des Farbstoffes so nöthige Metallsalz doch nicht an der Constitution desselben theilnimmt. Das mit Vanadin erzeugte Anilinschwarz ist identisch mit dem durch Kupfer hergestellten und enthält ebenso wenig Vanadin, wie letzteres Kupfer. Nach Coquillon lässt sich auf elektrolytischem Wege Anilinschwarz erzeugen, und Guyard hat, wie er angiebt, die Bildung des Farbstoffes mit Leichtigkeit hervorgerufen, indem er in ein sehr concentrirtes Lösungsgemisch eines Chlorates und eines Anilinsalzes einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure brachte. Hier ist an der Reaktion kein Metall betheiligt; die Salzsäure zersetzt das Chlorat und die freiwerdende Chlorsäure wirkt unmittelbar oxydirend auf das Anilin ein; nach einigen Stunden ist die Flüssigkeit in den charakteristischen Anilinschwarzschlamm umgewandelt. Diese Reaktion ist zwar in der Praxis nicht anzuwenden, weil die Stoffe durch die concentrirten Flüssigkeiten leiden würden; aber nichts destoweniger ist sie beweisend; bei Anwendung von Vanadin- oder Kupfersalzen bewirken letztere in verdünnten Flüssigkeiten dasselbe, was die Salzsäure in concentrirten Lösungen thut, und man kann daher ohne Zögern den Satz aussprechen: Das Anilinschwarz entsteht durch Einwirkung

der Zersetzungsprodukte der Chlorsäure auf das Anilin. Die hier beschriebene Vanadinreaktion erlaubt nun auch mit Leichtigkeit die Einwirkung der Zersetzungsprodukte der Chlorsäure auf eine Menge anderer organischen Substanzen und auf die Homologen des Anilins zu studiren. Stärke, Dextrin und Hausenblase verwandeln sich in hellgelb gefärbte Substanzen, die aber nicht als Farbstoffe anzuwenden sind. Campecheholzextrakt geht unter der Einwirkung von chlorsaurem Kalium und einem Tropfen der Vanadinsalzlösung in einen gelben Farbstoff über, durch welchen man Seide prachtvoll goldgelb färben kann. Unter den gleichen Bedingungen entsteht aus dem Chlorhydrat des Toluidins (dargestellt aus festem Toluidin) ein neuer Farbstoff, mit welchem man auf Seide eine schöne Bronzefarbe mit Kupferreflex erzeugen kann. Alle diese Reaktionen werden durch die Einwirkung der Zersetzungsprodukte der Chlorsäure hervorgerufen, denn Guyard hat sie sowohl mit Kupfer als auch mit Vanadin bewirkt, nur mit dem Unterschiede, dass man die 1000- bis 1500fache Menge des ersteren von der des letzteren anwenden muss. Das Vanadinchlorür lässt sich hiernach als ein sehr empfindliches Reagens auf Anilin und letzteres mit chlorsaurem Kalium gemischt — umgekehrt als Reagens auf Vanadin benützen. Man braucht nur mit einem geringen Ueberschusse von Salzsäure die Substanz, in der man Anilin vermuthet, einzudampfen, dann etwas chlorsaures Kalium und einen Tropfen einer verdünnten Lösung von Vanadinchlorür hinzuzufügen, um die Entstehung von Anilinschwarz zu bewirken. Umgekehrt wird man Vanadin leicht nachweisen können, wenn man die fragliche Flüssigkeit, nachdem sie concentrirt ist, mit Salzsäure schwach ansäuert und mit einem Gemenge von Anilin und chlorsaurem Kalium versetzt. Eine eingehendere Untersuchung über das Anilinschwarz führt Guyard zu folgenden Resultaten:

1) Das Anilinschwarz ist nichts anderes als ein Anhydrid des Emeraldins.

2) Eine hohe Temperatur in den Oxydationsräumen ist nöthig, nicht sowohl zur Erzeugung von Emeraldin, als vielmehr zur Deshydratation desselben.

3) Das Emeraldin verliert sein Wasser selbst in wässerigen Flüssigkeiten, wenn man dieselben erhitzt; es verhält sich hier ähnlich wie das blaue Kupferoxydulhydrat, welches schon beim Erhitzen im Wasser in schwarzes Anhydrid übergeht.

4) Der wesentliche Charakter des Anilinschwarzhydrates oder Emeraldins besteht darin, dass es durch gelbes Schwefelammonium vollständig gelöst und zerstört wird.

5) Der wesentliche Charakter des wasserfreien Emeraldins oder Anilinschwarzes besteht darin, dass es durch Schwefelammonium nur sehr unbedeutend angegriffen wird. Die vorstehenden Angaben beziehen sich nur auf Anilinschwarz, welches aus chemisch reinem Anilin erzeugt worden ist.

6) Die schwarzen Farbstoffe, welche man aus dem käuflichen Anilin erhält, bestehen aus Emeraldin, Mauveïn, Violanilin, u. s. w.

7) Durch eine vollständige Oxydation der käuflichen Aniline verwandelt sich das Anilin vorwiegend in Emeraldin, und das Toluidin in einen Bronzefarbstoff, das Mauveïn und das Violanilin verschwinden fast vollständig und Emeraldin, welches unlöslich in Säuren und in Alkoholen ist, lässt sich von dem Bronzefarbstoffe des Toluidins, welcher in beiden löslich ist, leicht trennen.

8) Mittelst der letzteren Reaktion lässt sich das Anilin in dem käuflichen Anilin bestimmen, indem man es als Emeraldin niederschlägt, dieses in Schwarz verwandelt und wägt.

9) Das reine Anilinschwarz ist, wie erwähnt, wasserfreies Emeraldin, aber in der Praxis giebt es soviel Anilinschwarze, als es Gemenge von Anilin und dessen Homologen giebt.

10) Die flüssigen Toluidine des Handels verhalten sich wie ein Gemenge von Anilin und krystallisirtem Toluidin und geben mit chlorsaurem Kalium und Vanadinsalz Gemenge von Emeraldin und Toluidinbronze. —

R. Kayser lieferte gleichfalls analytische Arbeiten über das Anilinschwarz. Wir geben aus der verdienstlichen Arbeit (die im Allgemeinen die von R. Nietzki aufgestellte Bruttoformel bestätigt), einen gedrängten Auszug. Ein grosser Vorzug der Kayser'schen Untersuchungen vor ähnlichen Arbeiten

ist der, dass vier nach verschiedenen Methoden dargestellte Anilinschwarzsorten analysirt werden.

a) Anilinschwarz mit Ammonvanadat. — 20 Gramm Anilinchlorhydrat, 10 Gramm Kaliumchlorat, 240 C.-C. Wasser und 0,02 Gramm Ammonvanadat gaben einen grünschwarzen Schlamm, der auf ein Filter gebracht und mit heissem Wasser ausgewaschen wurde. Das Filtrat war schwach braunroth gefärbt, und enthielt freie Chlorwasserstoffsäure in reichlicher Menge. Die auf dem Filter gebliebene Masse wurde nun so lange mit siedendem Alkohol behandelt, als das zuerst stark rothbraun gefärbte Filtrat noch merkbar gefärbt ablief. Hierauf wurde der Rückstand mehrmals mit 2 Proc. Sodalösung ausgekocht, dann filtrirt, und diese Operation so oft wiederholt, als das Filtrat noch chlorhaltig ablief. Die alkalischen Filtrate waren, mit Ausnahme des ersten, welches schwach gelblich gefärbt war, farblos. Das so erhaltene Produkt wurde hierauf mit heissem Wasser, schliesslich noch mit Weingeist gewaschen und dann bei 100° C. getrocknet. Es wurde so ein violetbraunes, voluminöses Pulver erhalten, welches durch Druck Metallglanz annahm. Vorgenommene Prüfungen auf Chlor und Aschengehalt gaben negative Resultate:

		I	II	III	IV	V
C_{12}	79,12	78,80	79,02	78,16	—	—
H_{10}	5,49	5,81	5,68	5,80	—	—
N_2	15,38	—	—	—	15,03	15,75
	99,99					

entsprechend der Formel $C_{12}H_{10}N_2$. Es löst sich mit concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe, wird jedoch durch Wasser in Form von grünen Flocken gefällt. Es löst sich ferner in Kreosot, Anilin, geschmolzenem Phenol mit tiefblauer Farbe, welche jedoch in Anilin sehr bald in eine braune übergeht. Fügt man zu den Lösungen in Kreosot und Phenol 3 bis 4 Vol. Weingeist von 0,83 spec. Gew., so wird ein indigblauer Körper gefällt. Die zuerst erhaltene blaue Lösung wird durch Schwefelammon entfärbt, durch verdünnte Säuren grün gefärbt. Der braunviolette Körper besitzt basische Natur und geht Verbindungen mit Säuren ein, von denen das chlor-

wasserstoffsaure und schwefelsaure Salz dargestellt und untersucht wurden. Ersteres hatte die Formel $C_{12}H_{10}N_2$, ClH, letzteres die Formel $C_{12}H_{10}N_2$, H_2SO_4. Die dargestellten Salze werden bereits durch Wasser zersetzt und kann man ihnen durch längeres Behandeln mit letzterem die Säuren vollständig entziehen.

Dasselbe findet weit leichter und schneller beim Behandeln mit kohlensauren Alkalien statt. Bei Annahme der Formel $C_{12}H_{10}N_2$ wird die Bildung der erhaltenen Base nach folgendem Schema verlaufen:

$$2(C_6H_7N) + 2O = C_{12}H_{10}N_2 + 2H_2O.$$

Der ursprüngliche Vorgang wäre folgender:

$$2(C_6H_7N, ClH) + 2O = C_{12}H_{10}N_2, ClH + 2H_2O + ClH.$$

β) Anilinschwarz mit Kupfersulfat. Es wurden nach Armand Müller's Vorschrift 20 Gramm chlorsaures Kalium, 40 Gramm schwefelsaures Kupferoxyd, 10 Gramm Chlorammonium und 40 Gramm chlorwasserstoffsaures Anilin in 500 C.-C. Wasser gelöst und filtrirt. Es wurde dann auf etwa 60° C. erwärmt, wobei eine Ausscheidung von grünen Flocken unter geringer Gasentwickelung stattfand. Nach einiger Zeit bildete sich dann ein dunkelgrüner Schleim, der in derselben Weise wie in α weiter behandelt wurde. Auch hier enthielt das zuerst erhaltene Filtrat viel freie Salzsäure. Der so erhaltene basische Körper besass dieselben Eigenschaften wie der mit Vanadat erhaltene, und war gleichfalls chlor- und aschenfrei.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

		I	II	III	IV
C_{12}	79,12	78,80	77,95	—	—
H_{10}	5,49	5,81	5,77	—	—
N_2	15,38	—	—	15,30	15,26
	99,99				

Die Zusammensetzung entsprach mithin der Zusammensetzung des vorigen Produktes mit der Formel $C_{12}H_{10}N_2$.

γ) Anilinschwarz mit Chlorat. 20 Gramm chlorwasserstoffsaures Anilin und 10 Gramm chlorsaures Kali wurden in 400 C.-C. Wasser gelöst, dann 60 Gramm (32 proc.) Salzsäure zugesetzt und hierauf das Ganze bei gewöhnlicher

Temperatur sich selbst überlassen. Zuerst entstand eine grüne Färbung, der nach kurzer Zeit eine Abscheidung von vereinzelten grünen Flocken folgte. Nach vier Tagen hatte sich der gewöhnliche schwarzgrüne Anilinschlamm gebildet. Ein Theil desselben wurde (wie bei α) zur Darstellung der Base mit Sodalösung u. s. w. behandelt, während ein anderer Theil zur Darstellung des chlorwasserstoffsauren Salzes diente, und zu diesem Zwecke wie bei α behandelt wurde. Der erhaltene basische Körper besass dieselben Eigenschaften, dasselbe Verhalten zu Lösungsmitteln u. s. w. wie der bei α erhaltene. Nachdem zuvor die Abwesenheit von Chlor und Aschenbestandtheilen constatirt war, wurde der Körper der Elementaranalyse unterworfen und gab dieselbe folgende Resultate:

		I	II	III	IV
C_{12}	79,12	78,48	78,23	—	—
H_{10}	5,49	5,74	5,57	—	—
N_2	15,38	—	—	15,69	15,19

Hieraus folgt, dass die bei γ erhaltene basische Substanz dieselbe Zusammensetzung besass, wie die bei α und β erhaltenen Körper.

δ) *Anilinschwarz mit ferrocyanwasserstoffsaurem Anilin.* Durch Doppelzersetzung von Ferrocyankalium mit chlorwasserstoffsaurem Anilin in der von E. *Schlumberger* angegebenen Weise wurde ferrocyanwasserstoffsaures Anilin in blassgelben Krystallen erhalten. 10 Gramm desselben wurden mit ebensoviel chlorsaurem Kalium in 200 C.-C. Wasser gelöst. Die erwärmte Lösung färbte sich nach einiger Zeit tief grasgrün, ohne jedoch diese Färbung einer Flockenabscheidung zu verdanken. Die Flüssigkeit enthielt jetzt ferrocyanwasserstoffsaures Salz neben ferricyanwasserstoffsaurem und ist die grüne Färbung wohl als Mischfarbe zu betrachten aus der gelbgefärbten Lösung des ferrocyan- und der blauvioletten des ferricyanwasserstoffsauren Salzes. Bei bis zum Sieden fortgesetztem Erwärmen trat nach einiger Zeit unter Auftreten von Gasentwickelung eine schwarze Abscheidung ein. Das Entweichen von Anilindämpfen wurde durch die starke Nebelbildung bei der Annäherung eines mit Chlorwasserstoffsäure

benetzten Glasstabes, sowie durch die Chlorkalkreaktion constatirt. Letztere wurde mit dem Destillate vorgenommen, welches von einer in einer Retorte erwärmten Lösung von Anilinsalz und Kaliumchlorat erhalten wurde. Das Destillat enthielt ferner freie Blausäure. Die erhaltene schwarze Abscheidung wurde jetzt mit Wasser und Alkohol ausgekocht und entzog besonders letzterer ihr eine nicht unbeträchtliche Masse einer rothbraunen Substanz. Es hinterblieb zuletzt eine schwarze Masse, welche sich zum grössten Theile in Kreosot, Phenol und Anilin mit braunschwarzer Farbe löste, sich hierdurch also von den bisher dargestellten Varietäten unterschied. Diese braunschwarze Färbung wurde weder durch Säuren noch Alkalien verändert. Ungeachtet zahlreicher Versuche gelang es nicht, einen aschefreien Körper von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Jedoch scheint sich auch in diesem Falle eine ähnliche Verbindung, wie nach den anderen Darstellungsarten, zu bilden, wahrscheinlich das ferrocyanwasserstoffsaure Salz einer Base, welche jedoch bisher nicht rein dargestellt werden konnte.

Aus Vorstehendem folgt nun, dass das mit Hülfe von Metallsalzen dargestellte Anilinschwarz eine einsäurige Base von einer der Formel $C_{12}H_{10}N_2$ entsprechenden Zusammensetzung enthält. Es ergiebt sich ferner aus der Darstellung γ, dass dasselbe Produkt auch ohne Gegenwart von Metallsalzen durch die direkten Zersetzungsprodukte der Chlorsäure erhalten werden kann. Die Base, welche nach diesen verschiedenen Darstellungsweisen von gleicher Zusammensetzung und mit gleichen Eigenschaften erhalten wurde, wird man nach dem Vorschlage von H. Reineck wohl passend „Nigranilin“ nennen können. Nach allen Darstellungsarten, welche bei vorstehender Arbeit berücksichtigt wurden, ist das ursprünglich erhaltene Produkt ein Salz des Nigranilins, welches jedoch bei seiner leichten Zersetzbarkeit schon durch Wasser sehr bald in ein Gemenge von Salz und freier Base verwandelt wird.

Es entsteht nun die Frage, in welcher Weise die bei den einzelnen Darstellungsweisen verwendeten Substanzen auf

einander wirken, und hat Rosenstiehl in dieser Hinsicht brauchbare Mittheilungen gemacht, welche jedoch noch einiger Ergänzungen bedürfen. In allen Vorschriften zur Darstellung von Anilinschwarz, welche bisher veröffentlicht wurden (mit alleiniger Ausnahme des auf elektrolytischem Wege dargestellten), sind ein Anilinsalz, meist das chlorwasserstoffsaure, und chlorsaures Kalium enthalten. Ferner werden noch zugesetzt: entweder Metallsalz in wechselnden Mengen, vorzüglich Kupfer, und in neuerer Zeit Vanadin-Verbindungen; ausserdem kann aber auch noch, wie gezeigt wurde, Anilinschwarz erzeugt werden durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure. Nimmt man nun eine neutrale Lösung von Anilinsalz, fügt zu derselben die entsprechende Menge von chlorsaurem Kalium, so erhält man selbst bei längerem Erwärmen keine Fällung, fügt man noch ein sonst so energisch wirkendes Vanadinat hinzu, so wird man ebenfalls keine Fällung erhalten. Säuert man hingegen mit einer Mineralsäure an, so entsteht sofort die Abscheidung von Nigranilinsalz.

Diese Fällung bleibt hingegen aus beim Ansäuern mit Essigsäure. Säuert man nun eine Lösung von Anilinsalz und chlorsaurem Kalium schwach an, so erfolgt die Bildung des Nigranilinsalzes bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, tritt jedoch im Verhältnisse zur Steigerung des Säurezusatzes schneller ein. Hieraus geht also hervor, dass ausser Anilin und Chlorat ein Körper zugesetzt werden muss, der die Zersetzung des Chlorates bewirkt, und dieser ist entweder ein Metallsalz mit wenig Säure, oder freie Säure in grösserer Menge. Zieht man nun noch in Betracht, dass bei der Bildung je eines Molecüls Nigranilinsalz, auch je ein Molecül Säure frei wird, welche wieder eine beschleunigte Zersetzung des Chlorates bewirkt, so ist die Rolle, welche die Gegenwart der freien Säure bei der Bildung des Anilinschwarz spielt, nicht mehr zweifelhaft. Mit dieser Meinung steht die Auffassung Rosenstiehl's in Einklang, dass bei Zusammenkommen von Metallsalzen, Kaliumchlorat und Anilinsalz, sich zuerst Metallchlorat bildet, welches seiner leichten Zersetzbarkeit wegen bei geringem Säuregehalt bereits die Bildung des Nigranilins bewirkt. Die

Erscheinungen, welche in der Praxis auftreten, finden durch das Verhalten des Nigranilins und seiner Salze ihre Erklärung. Das zuerst auf der Faser fixirte Produkt besitzt eine grüne Farbe und ist ein Salz des Nigranilins; durch wiederholtes Auswaschen mit reinem Wasser, oder wie es wohl stets geschieht, mit alkalischem Wasser, wird dem Salze seine Säure entzogen, es verschwindet in Folge dessen die grüne Farbe und macht einer violetschwarzen Platz. Selbstverständlich werden alle diese Vorgänge durch Anwendung einer höheren Temperatur unterstützt. In allen Fällen nun findet diese Zersetzung des Nigranilinsalzes auf der Faser nicht vollständig statt. Der noch zurückbleibende Rest unzersetzten Salzes kann aber mit der Zeit durch die Luftfeuchtigkeit ebenfalls zersetzt werden, was möglicher Weise noch durch die Einwirkung des Lichtes unterstützt wird, und die so entstandene geringe Menge freier Säure bewirkt dann, möglicherweise, das sogenannte Nachgrünen der Stoffe. Soviel bis jetzt bekannt geworden ist, hat man das Nachgrünen noch nicht bei mit Ferrocyansalzen erzeugtem Schwarz beobachtet, und wird diess dadurch erklärt, dass das in diesem Falle erhaltene Produkt durch Säuren überhaupt nicht verändert wird und dass ferner die etwa frei werdende Ferro- oder Ferricyanwasserstoffsäure ihrer grossen Unbeständigkeit wegen, sehr bald Berlinerblau oder ihm verwandte Körper liefern werden, also nicht weiter auf den Farbstoff einwirken könnten. Kayser bemerkt schliesslich, dass Versuche, um aus Toluidinsalzen einen dem Nigranilin entsprechenden Farbstoff darzustellen, ein negatives Resultat gaben, und dass dieselben in gleicher Weise wie die Anilinsalze behandelt, keine Ausscheidung zeigten. Da nun in der Praxis stets toluidinhaltige Anilinsalze verwendet werden, so ist es wahrscheinlich, dass das Toluidin an der Bildung des Anilinschwarz überhaupt keinen Antheil hat, wenn nicht etwa dabei Combinationen von Toluidin und Anilin in ähnlicher Weise wie bei der Rosanilinbildung entstehen.

V. Anilingelb.

Unter dem Namen Anilingelb kennt man verschiedene Produkte. Die einen, wie das Chrysanilin, das Amidodiphenylimid, das Chrysotoluidin, sind vom wissenschaftlichen Standpunkte aus gründlich studirt; andere kennt man nur dem Namen nach und die Art ihrer Bereitung. — Wie dem auch sei, die gelben Farbstoffe bieten auch vom industriellen Standpunkte aus kein grosses Interesse.

Das Chrysanilin wurde von Nicholson entdeckt und von Hofmann studirt. Man erhält dasselbe aus den Mutterlaugen der Fuchsinkrystalle. Diese Mutterlaugen werden mit Kalisalpeter behandelt, welcher die Bildung des Chrysanilinnitrates, eines fast unlöslichen Salzes, unterstützt. Aber auch aus dem harzartigen, von Rosanilin befreiten Rückstande, wird das Chrysanilin gewonnen, indem man diesen eine Zeit lang einem Dampfstrahl aussetzt, wodurch ein Theil des Chrysanilins sich löst. Aus dieser Lösung kann es durch Salpetersäure als schwerlösliches Nitrat gefällt werden. Das Chrysanilin färbt sehr leicht und reich goldgelb Wolle, Seide und animalisirte Baumwolle. Es ist ein amorphes, gelbes Pulver von dem Ansehen des gefällten Bleichromats, fast unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol. In seiner Zusammensetzung ($C_{20}H_{17}N_3$) unterscheidet es sich von dem Rosanilin durch den Abgang von 2 Aequivalenten Wasserstoff.

Man gelangt zu folgender Reihe:

Chrysanilin = $C_{20}H_{17}N_3$.
Rosanilin = $C_{20}H_{19}N_3$
Leukanilin = $C_{20}H_{21}N_3$.

Mit den meisten Säuren bildet das Chrysanilin gut krystallisirte Salze. Das bemerkenswertheste von allen ist das Nitrat, dessen Unlöslichkeit dazu dienen soll, die Salpetersäure in Verbindungen nachzuweisen (1 Theil Salpeter in 100 Theilen Wasser gelöst giebt mit Chrysanilinsalzen sofort einen Niederschlag).

Das einsäurige Nitrat krystallisirt in rubinrothen Nadeln, welche in Wasser schwer löslich sind, und ist zusammengesetzt

nach der Formel: $C_{20}H_{17}N_3 . NHO_3$. Das zweisäurige Nitrat, zusammengesetzt nach der Formel: $C_{20}H_{17}N_3 . (NHO_3)_2$ krystallisirt in rothen, dem Ferridcyankalium ähnlichen Krystallen, welche sich im Wasser zersetzen.

Das Chrysanilinchlorhydrat $C_{20}H_{17}N_3 . 2HCl$ fällt als scharlachrother, schuppig krystallinischer, im Wasser leicht, weniger im Alkohol, im Aether unlöslicher, Niederschlag, auf Zusatz von starker Chlorwasserstoffsäure aus einer Lösung von Chrysanilin in verdünnter Salzsäure. Bei + 100° bis 120° erhitzt verliert es nicht an Gewicht, wird es aber 14 Tage lang auf + 160° bis 180° gehalten, so verliert es Chlorwasserstoffsäure und verwandelt sich in einsäuriges Salz. Es ist wahrscheinlich, dass das Chrysanilin mit dem Chrysotoluidin identisch ist.

Jacobsen fällt die Mutterlaugen, welche man durch Krystallisirenlassen des mittelst Anilin und salpetersaurem Quecksilberoxyd erhaltenen Anilinroths erhält, mit Kochsalz, dadurch wird violet und braunroth ausgefällt und gelb bleibt in Lösung; dasselbe wird durch Eindampfen und Auslaugen des Rückstandes rein erhalten. Es ist im Alkohol leicht, im kalten Wasser wenig, mehr im heissen löslich und färbt Seide und Wolle schön goldorange. Es scheint das Salz einer eigenthümlichen Base zu sein; mit Ammoniak übergossen wird es schwefelgelb, welche Farbe durch schwache Säuren in das ursprüngliche Goldorange übergeführt wird.

Diazoamidobenzol und Amidodiphenylimid.

Wenn man nach Mène in wasserfreies oder in Alkohol gelöstes Anilin in der Kälte salpetrigsaures Gas leitet, so färbt sich das Anilin braungelb, setzt man alsdann Salpetersäure, Schwefelsäure, Oxalsäure u. A. zu, so entsteht eine prachtvoll rothe Farbe, welche sehr leicht löslich ist. Eine grosse Menge Wasser ändert die Farbe in gelb, ein Tropfen Säure stellt die rothe Farbe wieder her. Seide, Baumwolle färben sich damit vollkommen.

Guignon, später Luthringer theilten ähnliche Reaktionen mit.

Simson, Maule und Nicholson bringen ein Anilingelb in den Handel, welches durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin dargestellt wird.

Nach Fayolle lässt sich durch Reaktion von Wasserstoff in statu nascens auf rohes Fuchsin oder den Rückstand bei Bereitung desselben Anilingelb erzeugen *).

Schiff erhält eine sehr dauerhafte intensiv gelbe Farbe durch Einwirken von zinnsaurem oder antimonsaurem Natron auf ein Anilinsalz. Man bereitet den Farbstoff indem man 10 Theile Wasser, 1 Theil Anilinnitrat und 3 Theile zinnsaures Natron bei + 100° auf einander wirken lässt, man versetzt den entstandenen Brei nach und nach mit Aetznatron, wodurch eine lebhafte Reaktion hervorgerufen wird. Sobald eine Probe auf Zusatz einer Säure eine lebhaft rothe Farbe annimmt, ist die Reaktion beendet, man lässt erkalten, löst das Zinnoxyd in Chlorwasserstoffsäure auf und reinigt den Rückstand durch mehrmaliges Auflösen in verdünnter und kochender Chlorwasserstoffsäure und Ausfällen mit Aetzammoniak. Das Verfahren ist besonders geeignet, um die Färbung erst auf der Faser zu erzeugen. Die Nüance entspricht ganz dem Pikringelb.

A. A. Jäger mischt zur Darstellung von Anilingelb 100 Theile Anilinchlorhydrat mit 400 Theilen Wasser und setzt 40 Theile salpetersaures Quecksilberoxydul zu, rührt um und lässt dann 24 Stunden lang absetzen. Es hat sich dann ein Teig von zwei getrennten Schichten gebildet. Die obere ist flockig, hellorangegelb und in kochendem Wasser fast völlig löslich, fällt aber beim Erkalten aus demselben in bernsteingelben Flocken nieder. Zur Gewinnung dieses Farbstoffes wird das bei der ersten Operation gewonnene Produkt mit 500 Theilen Wasser gekocht und die kochende gelbe Flüssigkeit dekantirt, beim Abkühlen fällt der Farbstoff nieder. Man lässt

*) Nach einer Bemerkung der Redaction des Moniteur scientifique ist diese gelbe Farbe nichts weiter als ein Leucanilinsalz, wahrscheinlich das salzsaure.

ihn absetzen, trocknet ihn und löst ihn in der dreifachen Menge Alkohol. Er färbt Seide und Wolle goldgelb. Dieses Anilingelb ist nach P. Alferaise sehr reine und gut krystallisirte Nitrophenylsäure, die vielleicht eine nützliche Verwendung zur Darstellung von nitrophenylsaurem Rosanilin finden könnte, welches die bis jetzt mit Anilinfarben noch nicht erhaltene Ponceaunüance für die Färberei liefern könnte und sich wahrscheinlich nicht so rasch zersetzen würde, wie das trinitrophenylsaure Rosanilin.

Diese verschiedenen gelben Farbstoffe sind wahrscheinlich ein Gemisch jener Körper, mit denen Martius und Griess uns unter dem Namen Diazoamidobenzol und Amidodiphenylimid bekannt machten. Gewisse Varietäten des Gelb sind ausschliesslich Oxalata der letztgenannten Base. Diese zwei Körper sind isomer und entstehen einer aus dem anderen durch Reaktion von salpetriger Säure auf eine alkoholische Anilinlösung. Die erstere bildet sich sobald man das Gas in die kalte Lösung, das letztere wenn man in die heisse Lösung leitet. Der durch Einwirkung von zinnsaurem Natron erhaltene Körper ist Amidodiphenylimid. Beide Körper sind zusammengesetzt nach der Formel: $C_{12}H_{11}N_3$. Die Bildung derselben lässt sich aus folgender Gleichung ersehen:

$$2C_6H_7N + NO_2H = C_{12}H_{11}N_3 + 2H_2O$$

Der goldgelbe Körper ist im Wasser unlöslich, wenig löslich im kalten Alkohol, schmilzt bei + 90° C. und zersetzt sich unter Detonation bei + 200° C. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet derselbe im Wasser lösliche Salze, welche auf weiteren Zusatz von Säure sich schön purpurroth färben. Durch Anilin wird er in einen blauen Farbstoff übergeführt.

Das Chrysotoluidin wurde von Girard und de Laire entdeckt und näher untersucht. Wir haben bereits früher die Bildung desselben bemerkt. Eine andere Art von dessen Bildung besteht darin, dass man krystallisirtes Toluidin, oder einfach zwischen + 195° C. bis 205° C. siedendes Anilin mit anderthalb Chlorkohlenstoff behandelt. Die Trennung geschieht nach bekannter Weise; man kommt aber rascher zum Ziele, wenn man durch mehrmaliges Behandeln mit Zink und Chlorwasser-

stoffsäure das Rosanilin in Leukanilin überführt und dieses trennt. Das Chrysotoluidin mit Jodäthyl behandelt giebt sehr schöne Morgenroth ähnliche Nüancen; mit Anilin erhält man kastanienbraune Farben.

Das Chrysotoluidin ist zusammengesetzt nach der Formel: $C_{21}H_{21}N_3 . H_2O$.

Unter dem Namen „Zinalin“ brachte Max Vogel einen gelben Farbstoff in den Handel, welcher durch Einwirkung salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung von Rosanilin entsteht. Die Rosanilinlösung färbt sich erst violet, dann blau, geht später in dunkelgrün über, wird dann gelbgrün und nimmt schliesslich eine rothgelbe Farbe an. Sowohl das Gelb, als das intermediär entstehende Blau und Grün färben direkt auf Seide und Wolle und zwar erhält man mittelst des Blaues ein schönes Blauviolet, während das Grün nur eine schmutzige Farbe liefert. Uebrigens muss man mit dem Blau sofort nach seiner Entstehung färben, indem es bei längerem Stehen, wahrscheinlich durch die Einwirkung der in Lösung gehaltenen freien salpetrigen Säure, in Grün, schliesslich in Gelb übergeht. Durch Abstumpfen mit kohlensaurem Natron das Blau oder Grün zu fixiren, gelang nicht; bei dieser Operation wandeln sich beide Farben in ein schmutziges, etwas ins Violette stechendes Roth um. Mit Entstehung der gelben Farbe ist die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Rosanilin beendigt. Um das neue Gelb auch in fester Form darzustellen, dampfte Vogel die rothgelbe Lösung im Wasserbade ein. Es blieb so eine geschmolzene rothe Masse in Rückstand, welche beim Erkalten fest wurde und sich leicht zerreiben liess. So stellte der neue Farbstoff ein prachtvoll rothes Pulver dar, dessen Farbe mit der des Zinnobers viel Aehnlichkeit besitzt.

Das Zinalin besitzt folgende Eigenschaften: Es schmilzt schon unter + 100° C., bei höherer Temperatur stösst es eine Menge gelber Dämpfe aus, es entzündet sich plötzlich und verpufft mit schwachem Geräusch. Eine bedeutende Menge leicht verbrennlicher Kohle bleibt zurück. Trocken destillirt liefert der Farbstoff reichliche Mengen gelber Dämpfe, die sich leicht verdichten; im oberen Theile des Destillirapparates kondensiren

sich Oeltröpfchen, die später erstarren und einen auffallend an Lakrise erinnernden Geruch besitzen. Zurück bleibt eine aufgeblähte Kohle. In kaltem Wasser ist das Zinalin unlöslich, von heissem Wasser wird es in geringer Menge mit rein gelber Farbe aufgenommen. Kocht man einen Ueberschuss von Zinalin längere Zeit mit Wasser, so löst sich ein kleiner Theil auf, während das Ungelöste zu einer blättrigen, durchsichtigen Masse zusammenschmilzt, die viel Aehnlichkeit mit Schellack besitzt. In einigen warmen Salzlösungen, so in den essigsauren Alkalien, im Borax und dreibasischem phosphorsaurem Natron, ist das Zinalin ziemlich löslich; andere Salze, wie z. B. Alaun, vermindern seine Löslichkeit. Alkohol löst den Farbstoff besonders beim Erwärmen leicht, viel bedeutender noch ist seine Löslichkeit im Aether. Auch Chloroform und Schwefelkohlenstoff nehmen das Zinalin auf, das sich beim Verdunsten des Lösungsmittels als durchsichtige, schön gefärbte Masse ablagert. Concentrirte Säuren lösen den Farbstoff schon in der Kälte mit goldgelber Farbe, Zusatz von Wasser scheidet jedoch fast alles Gelöste in gelben Flocken wieder aus. Von concentrirten Alkalien wird das Zinalin mit röthlicher Farbe aufgenommen, die Alkalien geben überhaupt ein treffliches Lösungsmittel für diesen Körper ab. —

Das Zinalin besitzt die Eigenschaften eines wahren Farbstoffes. Es färbt Seide und Wolle schön gelb mit röthlichem Ton, doch lässt sich auch eine der Pikrinsäure ähnelnde Nüance erzielen. Diese gefärbten Zeuge halten sich an der Luft fast unverändert, auch das Licht scheint wenig zu wirken. Bringt man ein Stück mit Zinalin gefärbter Seide in eine Ammoniakatmosphäre, so wird die Seide prachtvoll purpurroth; leider ist diese schöne Farbe sehr unbeständig, an der Luft wird in kurzer Zeit das ursprüngliche Gelb regenerirt. Ueberhaupt giebt das Verhalten der Aetz-Alkalien zum Zinalin ein gutes Erkennungsmittel für den neuen Farbstoff ab; ein Streifen Filtrirpapier, in eine Lösung des Gelbes getaucht und auf die Oeffnung einer Ammoniakflasche gelegt, nimmt bald eine fast dem Rosanilin gleichende rothe Färbung an, die beim Entfernen des Ammoniakbehälters allmälig, beim Eintauchen in Säuren

sofort in Gelb übergeht. Aus der alkalischen Lösung wird der Farbstoff durch Säuren fast vollständig in leichten, auf der Oberfläche schwimmenden Flocken abgeschieden. — Das Zinalin ist ein ziemlich stabiler Körper; schwach oxydirende Agentien lassen es ganz unverändert; wird der Farbstoff in der Kälte mit Schwefelsäure behandelt und dann ein Stückchen chromsaures Kali hinzugebracht, so wird Chromsäure reducirt und die Lösung färbt sich grün. Mit wenig Schwefelsäure und etwas chlorsaurem Kali versetzt, verschwindet bei der heftigen Reaktion die gelbe Farbe und geht in eine schwachgrüne über. — Chlor entfärbt allmälig die alkoholische Lösung vollständig. Beim Kochen eines Gemisches von Mennige und Salpetersäure mit Zinalin verändert sich dieses nicht im mindesten, ebenso bringt selbst lang anhaltendes Sieden mit rauchender Salpetersäure keine Umwandlung hervor, wohl aber entfärbt sich die gelbe Lösung beim Kochen mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure. — Schwefelwasserstoff lässt die alkoholische Lösung unverändert, ebenso schweflige Säure; Natriumamalgam, in Stückchen zu dem im Wasser suspendirten Zinalin gebracht, löst in Folge der Bildung von Aetznatron den Farbstoff allmälig mit rothbrauner Farbe auf; aus dieser Lösung wird das Zinalin durch Säuren unverändert gefällt. Mit Zink und Salzsäure behandelt geht das Gelb allmälig in ein reines Rosa über, das ganz dem einer verdünnten Rosanilinlösung gleicht; Oxydationsmittel scheinen die rothe Farbe wieder in Gelb überzuführen. Mit Jodäthyl auf + 120° C. erhitzt, erleidet der Farbstoff keine Veränderung, bei höherer Temperatur (+ 150° C.) und längerer Einwirkung bleibt zwar die gelbe Farbe erhalten, allein es wird Jod in grösserer Menge ausgeschieden. Ganz so verhält sich Jodwasserstoffsäure. — Mit Anilin im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit auf + 150° C. erhitzt, sowie in einer Retorte mit aufsteigendem Halse Stunden lang gekocht, erleidet das Zinalin keine bemerkenswerthe Umwandlung. Das Zinalin scheint schwach saurer Natur zu sein, da es sich in Alkalien reichlich löst und von Säuren aus diesen Lösungen ausgeschieden wird. Wiewohl Vogel durch Kupfervitriol und salpetersaures Queck-

silberoxydul in einer Zinalinlösung Niederschläge erhielt, in denen sich die betreffenden Metalle nach dem Auswaschen mit Wasser nachweisen liessen, gelang es ihm doch nicht, wohl charakterisirte, zur Analyse geeignete Verbindungen zu erhalten. — Vogel erschien es schliesslich nicht uninteressant, die von Schönbein zuerst angegebene und von Goppelsröder bereits auf Anilinfarbstoffe angewandte Methode, Farbstoffe in Gemischen zu erkennen, auch auf das Zinalin auszudehnen. Bekanntlich besteht diese Analyse im Wesentlichen darin, einen Streifen Filtrirpapier in die Lösungen der Farbgemische zu tauchen, wobei sich dann gewöhnlich die einzelnen Komponenten in scharf getrennten Schichten auf dem Papier ablagern. Vermischt man nun eine alkoholische Lösung von Anilinroth mit einer gleichen von Zinalin, so lassen sich keine getrennten Zonen wahrnehmen, Anilinroth und Zinalin besitzen also ein gleiches Wanderungsvermögen. Taucht man aber einen Streifen Filtrirpapier in die grüne Mischung, welche entsteht, wenn alkoholische Anilinblaulösung mit alkoholischer Zinalinlösung zusammengebracht wird, so lassen sich hier deutlich zwei Zonen unterscheiden, eine blaue und über diesem Blau eine gelbe. Eine Mischung von Zinalin und Anilingrün verhält sich in dieser Hinsicht ganz so wie Rosanilin und Zinalin. — Was die technische Verwendung des Zinalins betrifft, so ist es allerdings geeignet, in mit etwas Ammoniak versetzter alkoholischer Lösung prachtvolle orangene Nüancen zu erzeugen; seiner ausgedehnten Benützung für seidene Waaren steht nur der hohe Preis entgegen, da man zu seiner Darstellung sehr viel Salpetersäure benöthigt. — Gleichzeitig mit anderen Farben lässt sich das Zinalin nur beschränkt verwenden. Mit Anilinroth gefärbt oder übersetzt giebt es matte Lüstres, ebenso mit Anilinblau. Mit Kaliblau behandelte Garne halten sich beim Erhitzen in einer Zinalinlösung fast unverändert. Wenn man mit Indigocarmin frisch gefärbte Garne in eine Zinalinlösung bringt und nun diese zum Sieden erhitzt, so färbt das Gelb sehr bald auf und man bekommt schöne grüne Nüancen, entsprechend den Farben, welche die Pikrinsäure unter denselben Umständen giebt. Man erreicht den nämlichen Zweck, wenn

man zuerst das Gelb auffärbt und dann die Waare in eine Indigocarminlösung bringt. Mischt man Indigocarminflüssigkeit und Zinalinlösung, so resultirt ein grünes Fluidum, in dem sich Wolle färben lässt. Das Gelb färbt zuerst auf und erst wenn dieses fast vollständig der Lösung entzogen, geht das Indigo auf die Faser. Es gelingt deshalb nicht gleichmässig, gefärbte Zeuge auf diese Weise zu erhalten. Die Faser verhält sich hier wie die Cellulose bei der Schönbein'schen Reaktion. Im Allgemeinen werden sich Zeuge durch ein Farbgemisch um so schwerer egal färben lassen, je verschiedener das Wanderungsvermögen der Farbkomponenten ist. Taucht man einen Streifen Filtrirpapier in ein Gemisch von Indigo- und Zinalinlösung, so wandert das Gelb mit Schnelligkeit nach oben hin und bildet somit die oberste Schicht, während der innere Kern blau sieht, der Indigo also ein viel geringeres Wanderungsvermögen als das Zinalin besitzt. — Behandelt man Zinalin mit einer Lösung von Zinnsalz in Salzsäure, so bildet sich schon in der Kälte, besser beim Sieden, eine braunrothe Farbe. Taucht man Wolle in diese Lösung, so wird eine in's Grau spielende braune Modefarbe fixirt. Man kann auch die Wolle vorher mit der Zinnbeize vorsieden und dann im gelben Bade färben. Die aus Anilingelb und Zinnsalz erhaltene rothbraune Lösung zeigt ein sonderbares Verhalten beim Uebersättigen mit Alkali oder kohlensaurem Alkali. Hierbei wird selbstverständlich Zinnoxyd resp. basisch kohlensaures Zinnoxyd niedergeschlagen, zugleich aber wird die Lösung vollständig entfärbt, indem ein grauer Niederschlag in Verbindung mit dem Zinnoxyd sich abscheidet. Von diesem Präcipitat löst sich keine Spur im Alkohol oder Wasser und in den Alkalien auf. Säuren lösen es mit der ursprünglichen Farbe. Wenn man die mit der Auflösung des Zinalins und der Zinnbeize oder die mit Zinnsalz vorher gebeizten und dann mit Zinalin gefärbten Zeuge durch ein handwarmes Sodabad zieht, so verwandelt sich die graubraune Farbe sofort in Silbergrau.

Uebrigens unterscheidet sich das Zinalin von dem Méne'schen Farbstoff dadurch, dass das erstere durch Alkalien geröthet und durch Säuren gelb wird, während letzterer umge-

kehrt durch Säuren in Roth übergeführt und dieses Roth durch Alkalien in Gelb umgesetzt wird.

Der in den Lösungen der Anilinfarben durch Einwirkung von salpetrigsaurem Gas als Endprodukt gebildete Farbstoff, ist für alle Anilinfarben — der Reaktion nach — derselbe Körper, das Zinalin.

Das aus Rosanilin erhaltene wurde untersucht und die Formel $C_{20}H_{19}O_2O_{12}$ als der einfachste Ausdruck für die ermittelte Zusammensetzung befunden.

Ein Saffransurrogat zum Färben von Speisen (Nudeln, Butter etc.), welches in den Handel gebracht wird, ist nach einer Untersuchung von Naschold das Kalisalz einer Nitroverbindung oder doch einer dieser sehr nahe (?) stehenden Substanz von saurem Charakter und erfordert bei seiner Verwendung einige Vorsicht, da es, ähnlich den pikrinsauren Alkalien, bei gelindem, selbst vorsichtigem Erhitzen für sich allein verpufft. Die darin enthaltene, in Wasser kaum, in Aether ziemlich lösliche Säure zeigt ein von dem Anilingelb und Anilinorange des Handels, sowie von den bekannten Nitrosäuren verschiedenes Verhalten, scheint aber dem Zinalin, dem von Mène und M. Vogel aus Anilinsalzen und salpetriger Säure erhaltenen rothgelben Farbstoff sehr nahe zu stehen.

Seit einiger Zeit bringt die Berliner Aktiengesellschaft für Anilinfarben ein ziegelrothes, in Wasser lösliches Produkt unter dem Namen „Aurantia“ in den Handel, welches Seide und Wolle prachtvoll gelb färbt. Leider übt es nach R. Gnehm auf die Epidermis einen starken Reiz aus und erzeugt Exantheme, den durch Brechweinstein und Crotonöl hervorgerufenen analog, so dass in der Fabrik von Binschedler und Busch in Basel, wie auch in der Seidenfärberei von A. Clavel & Co. in Basel die Darstellung des Farbstoffes und das Färben mit demselben gänzlich eingestellt wurde.

Das „Aurantia“ ist nach R. Gnehm das Ammoniaksalz des Hexanitrodiphenylamins $(C_6H_2)_2H(NO_2)_6N$ oder

$$N\left\{\begin{array}{l}C_6H_2(NO_2)_3\\C_6H_2(NO_2)_3\\H\end{array}\right.$$

Obwohl nach C. A. Martius die vermeintliche schädliche Wirkung des Farbstoffes der Unreinheit der Produkte zugeschrieben werden müssen, so ist doch Vorsicht bei Benützung desselben zu empfehlen, als der neue Körper stark explosiv ist, welchem Uebelstande indessen durch Anfeuchten mit Glycerin vorgebeugt werden kann.

Safranin.

Unter diesem Namen kommt seit einiger Zeit ein schöner rother Farbstoff in den Handel, welcher Wolle und Seide eine zwischen Scharlach und Orange liegende Farbe von ziemlicher Beständigkeit ertheilt, und sich bereits als Surrogat für Safflor in der Färberei eingebürgert hat.

Das Handelsprodukt stellt ein gelbrothes Pulver dar, welches neben Kochsalz und chlorsaurem Kalk das Chlorhydrat einer Base enthält.

Ganz genaue Vorschriften seiner Darstellung sind bis jetzt nicht in die Oeffentlichkeit gedrungen, doch haben Studien über diesen Farbstoff, u. A. von Hofmann, gezeigt, welche die Hauptbedingungen seiner Darstellung sind:

1) Anwendung von schwerem, hochsiedendem Anilin, welches ungefähr 30% Anilin und 70% Toluidin und Pseudotoluidin, sowie etwas Xylidin enthält. Siedepunkt etwa + 200° C.

2) Umwandlung des Anilins und Toluidins durch salpetrige Säure oder salpetrige Salze in Amidoazobenzol und Amidoazotoluol.

3) Oxydation dieser Azoverbindungen (durch Chromsäure, Arsensäure, Kaliumbichromat u. A.) und Reinigung des durch diese Reaktion erzeugten Safranins.

Eine entsprechende Vorschrift zur Darstellung des Safranins besteht darin, dass man in einem passenden Gefäss eine Mischung von 2 Theilen salpetrigsaurem Anilin und 1 Theil Arseniksäure 5 Stunden lang auf eine Temperatur von + 80° bis 120° C. erhitzt. Der Inhalt des Gefässes wird darauf in kochendes Wasser, welches Kaliumbichromat gelöst enthält, gegossen und die Lösung mit Kalk neutralisirt. Die Flüssigkeit nimmt dabei

eine klare, prächtig rothe Farbe an. Man lässt sie kurze Zeit stehen und filtrirt sorgfältig durch Wollenfilter. Die filtrirte Flüssigkeit wird, wie dies auch in der Fuchsinfabrikation geschieht, mit Kochsalz gefällt, indem man dieses in der Flüssigkeit auflöst. Man nimmt etwa die fünffache Menge des angewendeten salpetrigsauren Anilins. Nach kurzer Zeit schlägt sich das Safranin nieder, welches man nun auf einem Filter sammelt, abtropfen lässt und ausdrückt. Es ist dann zum Verkauf fertig. Das salpetrigsaure Anilin, welches zur Herstellung des Safranins dient, erhält man leicht durch Einleiten salpetriger Säure in Anilinlösung. In einem Kolben erhitzt man Stärke mit Salpetersäure und erhält dabei unter Bildung von Oxalsäure salpetrige Säure. Dieses Gas leitet man, nachdem es durch Wasser gehörig gewaschen wurde, in eine Mischung von Anilinöl, Wasser und Salz. Das Anilinöl wird dabei in salpetrigsaures Anilin übergeführt und die völlige Umwandlung desselben in dieses Salz ist an der Umwandlung der hellbraunen Farbe dieser Flüssigkeit in ein tiefes Kastanienbraun leicht erkennbar. Man wäscht einige Male mit Wasser und kann es dann direkt zur Fabrikation benützen.

Otto empfiehlt Arsensäure in Syrupform zu verwenden und diese nur bei niedriger Temperatur auf die Azoverbindung einwirken zu lassen.

Bei Anwendung von Salpetersäure statt von Arsensäure erhält man wohl die Reaktion auf Safranin, nie aber ein befriedigendes Resultat, wahrscheinlich wegen der Bildung von Phenol und seiner Nitroprodukte, wobei nach den von Wekker und Ad. Kopp gemachten Beobachtungen Pikrinsäure in grosser Menge auftritt. Auch die flüchtige Modification von Mononitrophenol lässt sich beim Erwärmen durch den Geruch leicht erkennen. Leitet man die Oxydation mit einer Lösung von doppelt chromsauren Kali und Schwefelsäure ein, so erhält man sogleich harzartige Produkte, dürfte jedoch ein befriedigenderes Resultat erzielen, wenn man die Reaktion bei Gegenwart von Essigsäure vornehmen würde.

Um zur Beschreibung des Eingangs erwähnten Verfahrens überzugehen, so ist es zunächst von Wichtigkeit, dass man das

Auftreten von Untersalpetersäure möglichst zu vermindern sucht, indem bei der darauf folgenden Oxydation ein namhafter Theil des Oeles in einen weissen krystallinischen Körper übergeht und die Ausbeute an Farbstoff hierdurch bedeutend verringert wird. Durand in Basel hat zwar die Ansicht ausgesprochen, dass dieser auch von ihm beobachtete Körper wieder in Farbstoff übergehe, allein es ist dies durchaus nicht der Fall, indem seine Lösung sich weder an der Luft färbt noch durch Oxydationsmittel in Farbstoff übergeht. Die salpetrige Säure stellt man sich wohl am besten dar, indem man in einem Kolben 8 Theile gewöhnlicher Salpetersäure auf 1 Theil Stärkemehl unter Erwärmung auf dem Wasserbade auf einander einwirken lässt. Bevor man sie in das Oel einleitet, lässt man sie durch Schwefelsäure streichen, indem Wasser die entstehenden Diazoverbindungen zersetzt. Ist die Flüssigkeit kastanienbraun und erstarrt sie auf einem Uhrglas, so kann man zur Oxydation schreiten; Ott nimmt hierzu auf je 100 Theile hochsiedendes Oel 90 Theile Arsensäure von 72 %, also etwa die Hälfte von der Menge, wie sie Girard und de Laire zur Fuchsindarstellung verwenden. Bei Anwendung der von Diesen für die Fuchsindarstellung angegebenen Verhältnisse verlief die Oxydation viel zu rasch und wäre es zu untersuchen, ob man bei nicht noch kleineren Mengen Arsensäure als der von Ott gewählten ausreichen würde. Um zu rasche Erhitzung zu vermeiden, wird die Arsensäure allmählich eingetragen, alsdann wird auf dem Sandbade so lange erwärmt, bis die Bildung eines violetten Farbstoffes eintritt, welche man am besten bemerkt, wenn man den Kolben schwenkt; man sieht dann eine violette Flüssigkeit an den Wänden herunterlaufen. Hierauf kocht man die Schmelze mit kalkhaltigem Wasser aus, in welchem der violette Farbstoff unlöslich ist, und um die sich gebildeten Schmieren zu entfernen filtrirt man durch Tuchfilter, in denen sich eine Lage Sand befindet, übersättigt leicht mit Salzsäure und gewinnt das salzsaure Safranin entweder durch Eindampfen oder besser noch durch Aussalzen. Durch Umkrystallisation lässt sich der ganz reine Farbstoff erhalten. Bekanntlich kommt neben dem gewöhnlichen Safranin auch ein solches mit Gelbstich in den

Handel, welches mehr geschätzt ist. Ob dieses durch äusserst geringe Mengen des oben erwähnten, Filtrirpapier intensiv gelb färbenden Körpers entsteht, wäre wohl einer näheren Untersuchung werth. In Bezug auf diese Substanz sei bemerkt, dass sie sich bereits an den Wänden des Kolbens bemerkbar macht, wenn man den Inhalt erkalten lässt. Sie lässt sich auf folgende Weise rein erhalten. Man behandelt die Masse mit kochendem Wasser, filtrirt zur Entfernung der harzartigen Materien durch Sand, lässt erkalten und krystallisirt die sich ausscheidenden Nadeln nach vorherigem Auspressen wiederholt in Wasser um. Man behandelt sie dann mit Aether, durch den ein gelblichbraunes Oel ausgezogen wird, das sich aber nicht als Anilin zu erkennen gab. Die so gereinigte Verbindung ist in kaltem und heissem Wasser und Alkohol löslich, zersetzt sich bei gelindem Erhitzen unter Bildung einer braunen, harzähnlichen Masse, welche sich stark aufbläht, allein schon im Reagenzrohre vollständig verbrennt. Die Krystalle sind vollkommen farblos und ihre Lösung färbt sich auch an der Luft nicht. Sie reagirt sauer, gibt aber keine Salpetersäurereaktion; Filtrirpapier wird von ihr intensiv gelb gefärbt. In concentrirter Schwefelsäure ist sie löslich; durch Alkalien wird sie zersetzt. Auch gibt sie die Stickstoffreaktion. Eine mit aller Vorsicht ausgeführte Elementaranalyse ergab aber keine Resultate, welche auf ihre Zusammensetzung schliessen liessen.

Das Safranin ist ausgezeichnet durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure, welche es mit grüner Farbe auflösen; bei allmäligem Zusatz von Wasser geht die lichtgrüne Farbe nach und nach in Dunkelgrün, Blau, Violet und endlich in die normale gelbrothe Farbe über. Zink und Salzsäure entfärben die Lösung des Safranins vollkommen, der Luft ausgesetzt tritt jedoch rasch die ursprüngliche Farbe wieder ein.

Aus dem rohen Safranin lässt sich mit Leichtigkeit der eigentliche Farbstoff abscheiden. Man braucht nur das Handelsprodukt mit siedendem Wasser zu erschöpfen; beim Erhalten des Filtrates scheidet sich eine undeutlich krystallinische Substanz ab, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser beim Verbrennen keinen feuerbeständigen

Rückstand mehr hinterlässt. Bei diesen Operationen erleidet aber das Salz zusehens Veränderung; mit jeder Krystallisation wird es löslicher und minder krystallinisch. Diese Veränderungen werden durch das Austreten von Salzsäure aus dem Salze bedingt. In der That zeigten die in successiven Krystallisationen erhaltenen Produkte einen sich stetig verringernden Chlorgehalt; so enthielt das Produkt der dritten 8,48 %, das der vierten Krystallisation nur 7,46 % Chlor. Auch entstand auf Zusatz von Salzsäure zu den Mutterlaugen alsbald wieder eine krystallinische Fällung. Diese Unbeständigkeit des Chlorhydrates und der Safranin-Salze im Allgemeinen hat der Untersuchung dieser Körper grosse Schwierigkeiten in den Weg gelegt. Beim Erkalten der mit Salzsäure versetzten Lösung scheidet sich das Chlorhydrat in feinen Krystallen von röthlicher Farbe ab; eine nicht unerhebliche Menge aber bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Wie in reinem Wasser löst sich das Salz auch in Alkohol, in der Wärme viel reichlicher als in der Kälte; in Aether ist es unlöslich, ebenso in concentrirten Salzlösungen. Die Alkohollösung hat, wie die wässerige, eine intensiv rothgelbe Farbe; sie zeigt eine eigenthümliche Fluorescenz, welche einigermaassen an die des Magdalaroth erinnert. Auf Zusatz von Aether wird die alkoholische Lösung gefällt. Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes führte zu Zahlen, aus denen sich zwei Formeln berechnen, nämlich: $C_{20}H_{21}N_2Cl$ und $C_{21}H_{21}N_2Cl$. A. W. Hofmann und A. Geyger versuchten zunächst die Base durch Alkalien aus dem Chlorhydrat zu fällen. Allein Ammoniak bringt unter keinerlei Bedingungen einen Niederschlag hervor; Natronlauge bewirkt nur in concentrirtester Lösung eine Fällung, welche sich auf Zusatz von Wasser alsbald wieder auflöst; diese Fällung ist offenbar nichts anderes als durch entstandenes Kochsalz oder concentrirte Natronlauge unlöslich gewordenes Chlorhydrat. Das freie Safranin ist in Wasser löslich und es blieb daher nichts andres übrig, als die Base durch Behandlung des Chlorhydrat mit Silberoxyd in Freiheit zu setzen. Man erhält auf diese Weise eine tief gelbroth gefärbte Flüssigkeit, welche beim Eindampfen und Abkühlen rothbraune, im feuchten Zustande von

denen des Chlorhydrat kaum zu unterscheidende Krystalle liefert. Bei 100° C. getrocknet, nimmt die freie Base einen schwachen, in's Grüne spielenden Metallglanz an. Das freie Safranin löst sich leicht in Wasser und Alkohol, und ist unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung liefert auf Zusatz von Salzsäure alsbald wieder das krystallisirte Chlorhydrat. Hofmann und Geyger sind nicht im Stande gewesen, das freie Safranin im Zustande der vollendeten Reinheit zu gewinnen; die Lösung hält immer etwas Chlorsilber zurück, welches sich mit dem krystallisirenden Produkt ausscheidet. Man erkennt diese fremde Beimischung beim Verbrennen der Base, wobei eine kleine Menge feuerbeständigen Rückstandes hinterbleibt. Wird das Chlorhydrat aus der freien Base zurückgebildet, so ist dem sich ausscheidenden Salze so viel Chlorsilber beigemischt, dass sich bei der Analyse ein etwas vermehrter Chlorgehalt herausstellt. Für die Darstellung anderer Salze, des Nitrat z. B., kann aber das freie Safranin ohne Schwierigkeit benutzt werden.

Das Safranin kann weder aus reinem Anilin oder Toluidin, noch aus einer Mischung der beiden letzteren Stoffe, sondern nur aus dem Pseudotoluidin erhalten werden*). Das Safranin erscheint demnach unzweifelhaft als Toluidinderivat und die Formel $C_{21}H_{20}N_4$ steht, was zumal die Zahl der Kohlenstoffatome in dem Safraninmoleküle anlangt, mit der Bildung dieses Körpers in erwünschtem Einklange. Ein Blick auf diese Formel mit ihren 4 Stickstoffatomen erinnert lebhaft an die Zusammensetzung, welche Perkin dem von ihm entdeckten Mauveïn zuschreibt.

Safranin $C_{21}H_{20}N_4$
Mauveïn $C_{27}H_{24}N_4$

Man konnte sich versucht fühlen, das Mauveïn für chynilirtes Safranin zu halten

$$\underset{\text{(Safranin)}}{C_{21}H_{20}N_4} = \underset{\text{(Phenylsafranin)}}{C_{21}H_{19}(C_6H_5)N_4}\text{**)}$$

---

*) $\underset{\text{Pseudotoluidin}}{2\,C_7H_9N} + NHO_2 = C_{14}H_{15}N_3 + C_7H_9N + O_2 = \underset{\text{Safranin.}}{C_{21}H_{20}N_4} + 2\,H_2O$

**) $\underbrace{C_{21}H_{20}N_4}_{\text{Safranin}} + \underbrace{C_6H_5\,.\,H_2N}_{\text{Anilin}} = \underbrace{C_{21}H_{19}(C_6H_5)N_4}_{\text{Phenylsafranin.}} + NH_3$

Thatsache ist, dass Safranin beim Kochen mit Anilin einen violetten Farbstoff liefert, und das Safranin und Mauveïn unter dem Einflusse concentrirter Säuren nahezu dieselben Farbenreaktionen zeigen. Ferner soll sich nach einer von Perkin schon vor Jahren veröffentlichten Notiz Safranin als Nebenprodukt bei der Darstellung des Mauveïn erzeugen. Annäherungen, wie sie sich in den angeführten Formeln darstellen, dürfen indessen nur mit grosser Vorsicht aufgenommen werden. Bis jetzt ist der aus dem Safranin entstehende violette Farbstoff nicht näher charakterisirt worden. Auch auf die gleichen Farbenreaktionen, welche beide Basen mit Säuren zeigen, dürfte nicht allzuviel Gewicht gelegt werden, da auch die methylirten Rosaniline bei der Behandlung mit Säuren zunächst blau und dann grün werden. Ferner ist es zweifelhaft, ob die von Perkin bei der Mauveïnbereitung als Nebenprodukt erhaltene Base wirklich dasselbe Safranin ist, welches Hofmann und Geyger untersucht haben, insofern ihn die Analyse zu einem wesentlich anderen Ausdruck, nämlich zu der Formel $C_{18}H_{18}N_4$, geführt hat. Endlich dürfte auch die Mauveïnformel noch keineswegs über allen Zweifel festgestellt sein; wenigstens scheint Perkin der Formel $C_{26}H_{24}N_4$ vor der früher von ihm veröffentlichten $C_{27}H_{24}N_4$ den Vorzug zu geben.

Das Safranin findet in der Färberei täglich mehr Anwendung. Nicht nur auf Baumwolle und Seide wird es verfärbt, sondern auch die Wollfärberei hat sich desselben bemächtiget und erzeugt damit sehr schöne Rosatöne. Da die mit Safranin hergestellte Nüance der Fuchsinfarbe, dem Magenta, sehr ähnlich ist, so gibt dies zu Verwechselungen Anlass. Man kann aber Safranin und Fuchsin durch folgende Mittel leicht unterscheiden. Hat man den Farbstoff in Substanz, so bringt man einige Körnchen desselben in ein Uhrglas oder auf eine Untertasse, und übergiesst sie mit 6 Tropfen concentrirter Schwefelsäure. Ist der Farbstoff Fuchsin, so löst er sich mit braungelber Farbe auf; hat man es dagegen mit Safranin zu thun, so wird die Lösung erst grün und nach einiger Zeit schön blau. Man kann das Erscheinen der Reaktion durch Umrühren mit einem Glasstab beschleunigen. Uebrigens erkennt man schon beim Auflösen im

Alkohol das Safranin an dem ihm eigenthümlichen Dichroismus. Während nämlich die Lösung des Fuchsins sowohl im durchgehenden wie im reflectirten Lichte dieselbe Magentafarbe zeigt und klar und durchsichtig ist, erscheint eine schwache Lösung von Safranin in Alkohol zwar im durchgehenden Lichte auch klar und durchsichtig mit Rosafarbe, im reflectirten Licht aber unklar und undurchsichtig als ob ein Niederschlag darin schwömme und die Farbe der Flüssigkeit ist nicht mehr rosa, sondern ponceau bis scharlach. — Das letztere Verhalten giebt auch ein Mittel, auf dem Stoff fixirtes Safranin vom Fuchsin zu unterscheiden, indem man den Stoff mit Alkohol kocht, so dass der Farbstoff sich darin löst.

Ferner giebt es zur Unterscheidung der beiden Farbstoffe auf der Faser noch folgende Merkmale. Bereitet man sich eine Seifenlösung aus 5 Theilen Seife und 95 Theilen Wasser, und erwärmt damit die gefärbte Faser, so wird die mit Fuchsin gefärbte heller und die Seifenlösung färbt sich, während Safranin unverändert bleibt und auch die Seifenlösung von demselben nichts aufnimmt. Mit Sodalösung erwärmt, wird Fuchsin ganz hell, beinahe gänzlich entfärbt, während Safranin fast unverändert bleibt. Uebergiesst man den Farbstoff mit Wasser, welches man mit reiner Salzsäure schwach ansäuerte und stellt ein Zinkblech in die Flüssigkeit, so wird Fuchsin entfärbt, sobald die Wasserstoffentwickelung beginnt, Safranin hingegen bleibt einige Minuten unverändert und schliesslich erscheint der Stoff schön gelb gefärbt.

VI. Braun.

Wie die gelben Anilinfarben so haben auch die braunen bis jetzt in der Färberei keinen rechten Anklang gefunden. — Ohne hier jener braunen Produkte zu erwähnen, welche bei der Darstellung des Anilinroth und Violet entstehen, wollen wir vor Allem des von Girard und de Laire entdeckten Anilinbrauns erwähnen, welches ein vorzügliches Havannabraun liefert. Um diesen Farbekörper darzustellen, wird nach Angabe der Erfinder auf nachstehende Weise verfahren: Anilin-

violet oder Anilinblau wird mit einem Anilinsalz in der Wärme behandelt, wozu sich am besten das salzsaure Salz eignet. Man nimmt 4 Gewichtstheile wasserfreies salzsaures Anilin und 1 Gewichtstheil trockenes Anilinviolet oder Anilinblau, welches man dem salzsauren Anilinsalz hinzusetzt; wenn der Anilinfarbstoff sich gänzlich aufgelöst hat, so wird die Temperatur der Mischung rasch erhöht und zwar bis zum Siedepunkt des salzsauren Anilins, d. i. bis zu + 240° C.; man erhält das Gemisch auf dieser Temperatur bis die Farbe desselben, welche Anfangs keine Veränderung zu erleiden scheint, plötzlich in braun übergeht; die ganze Operation dauert etwa 1 bis 2 Stunden, und kann als beendigt angesehen werden, wenn sich gelbe Dämpfe von scharfem, eigenthümlich knoblauchartigem Geruch entwickeln; der nach dem angegebenen Verfahren erhaltene braune Farbstoff ist löslich im Wasser, Weingeist und Säuren und kann schon auf diese Art, ohne weitere Behandlung, zum Färben angewandt werden; man kann den Farbstoff dadurch rein erhalten, dass man denselben aus seiner wässerigen Lösung durch Kochsalz-Zusatz niederschlägt; überhaupt fällen diesen braunen Farbstoff aus seiner wässerigen Lösung concentrirte Salzlösungen oder auch alkalische Lösungen. Anstatt eines schon erzeugten trockenen Anilinfarbstoffes kann auch ein Körper angewandt werden, welcher erst zur Erzeugung des Anilinfarbstoffes Veranlassung giebt, wie z. B. arseniksaures Anilin (welches schon für sich allein erhitzt Anilinroth liefert), worauf die Behandlung mit salzsaurem Anilin folgt, wo sich alsdann der braune Farbstoff erzeugt.

Ein ähnliches Braun erhält man, wenn man Anilingrün en poudre mit etwa dem doppelten Gewicht Anilin erhitzt.

Nach A. Schultz erhält man ein schönes Braun in der Art, dass man in eine wässerige Lösung von kohlensaurem Natron oder Ammoniak, in welcher sich Rosanilin vertheilt befindet, einen Strom salpetrigsaures Gas einleitet. Es entsteht eine braune Farbelösung, welche Wolle, Seide und Baumwolle in hellen bis dunklen Nüancen des Braun färbt.

Horaze Köchlin bereitet ein Fuchsinbraun (welches vortheilhaft das Orseillebraun ersetzt) als Druckfarbe für Kattun

folgendermaassen: 0,25 Liter Fuchsinlösung (50 Gramm Fuchsin pro Liter Alkohol), 0,75 Liter Gummiwasser, 50 Gramm Oxalsäure, 25 Gramm chlorsaures Kali. Man kann so (mit Zusatz von Indigokarmin zur Farbe) alle Töne vom Granatbraun bis zum Schwarz erhalten. Will man ein rötheres Granatbraun, so muss man die Oxydation vermindern, also weniger chlorsaures Kali oder weniger Oxalsäure nehmen. Um ein gelberes Braun zu erhalten, braucht man der Farbe nur gelben Lack zuzusetzen, dessen Basis aber nicht Zinnoxyd sein darf, weil dieses die Oxydation verhindern und ein rothes Braun erzeugen würde. Indem Köchlin eine Fuchsinlösung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelte, erhielt derselbe eine braune Verbindung, welche im Wasser unlöslich ist, dagegen im Alkohol und concentrirter Schwefelsäure sich löst; durch Zusatz von Wasser wird es aus seiner alkoholischen und schwefelsauren Lösung gefällt. Es lässt sich auf Baumwolle mittelst Eiweis fixiren.

J. Stinde stellt Anilinbraun zum Koloriren von Photografien etc. durch Erhitzen von 1 Theil Anilinchlorhydrat mit 3 Theilen irgend eines Anilinviolets dar. Die alkoholische Lösung des Produktes verträgt eine Verdünnung mit der Hälfte Wasser und dient nach dem Filtriren zum Färben.

E. Jacobsen beschreibt die Bildung eines braunen Farbstoffes, welcher durch Zusammenbringen von 1 Theil Pikrinsäure und 2 Theilen käuflichen Anilins erhalten wird. Die Mischung wärmt sich stark, und beim Erhitzen im Wasserbade entsteht eine dickflüssige, orangegelbe Flüssigkeit. Beim Erhitzen im Glycerinbad auf + 140° bis 160° C. beginnt unter Schwärzung und Verdünnung der Masse eine Entwickelung von Ammoniak, die bei einer Steigerung der Temperatur auf + 170° bis 175° C. plötzlich so stürmisch wird, dass sie übersteigt. Um diess zu vermeiden hält man die Temperatur einige Stunden hindurch auf + 140° bis 160° C. Wenn keine merkliche Ammoniakentwickelung mehr stattfindet und eine herausgenommene Probe, in Wasser gebracht, dieses möglichst schwach gelb färbt, und nach dem Erstarren die Masse sich leicht zerreiben lässt, so ist der Prozess beendigt. Die farbige schwarze

Schmelze giesst man unter Umrühren in stark salzsäurehaltiges Wasser und kocht sie darin wiederholt aus, um sie von anhängendem unzersetztem Anilin zu befreien. Besser ist es, die Schmelze vor dem Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser und nach dem Erkalten zu mahlen, da ihr ein rother Farbstoff anhängt, der selbst durch wiederholtes Auskochen mit saurem Wasser nicht fortzuschaffen ist. Der ausgekochte Rückstand wird auf einem Spitzbeutel gesammelt, zuerst mit verdünnter Sodalösung und dann mit reinem Wasser ausgesüsst. Er stellt ein schwarzes amorphes Pulver dar, welches, je nach dem Verlauf der Einwirkung, ganz oder theilweise im Alkohol löslich ist. War die Temperatur niedrig gehalten, so ist der Farbstoff immer leichter löslich, als wenn dieselbe sehr hoch war. Der gereinigte Farbstoff löst sich mit kirschbrauner Farbe im Alkohol, besser in mit Schwefelsäure angesäuertem oder mit Glycerin versetztem Alkohol. Er färbt Seide und Wolle direkt, Seide tief korinthfarben, Wolle schwarzbraun mit einem Stich ins Violette. Da er gewöhnlich noch kleine Mengen jenes oben erwähnten rothen Farbstoffes sowie von unzersetzter Pikrinsäure enthält, kann man ihn durch nochmaliges Erhitzen mit Anilin (er löst sich darin auf) auf + 140° bis 150° C., bei welcher Temperatur man die Lösung einige Zeit erhält, und durch nachheriges Behandeln der Schmelze mit Salzsäure u. s. w. reinigen. Trägt man die Schmelze in concentrirte Schwefelsäure ein, so löst sie sich auf; wird diese Mischung nach einiger Zeit in Wasser gegossen und mit Kochsalz ausgesalzen, so erhält man den Farbstoff in einer leichter in Alkohol löslichen Form.

Der rothe Farbstoff, welcher sich in dem sauren Auszuge der Schmelze befindet, besteht aus pikrinsaurem Rosanilin. Die Menge, in welcher er neben dem braunen Farbstoff auftritt, weicht ab, je nachdem die ganze Operation geleitet wurde. So z. B. erhielt Jacobsen einmal aus 250 Gramm Pikrinsäure und 500 Gramm Anilin, 650 Gramm braunen Farbstoff und 75 Gramm pikrinsaures Rosanilin. (Die sauere Waschflüssigkeit enthält noch beträchtliche Mengen von salzsaurem Anilin.) Uebrigens erhält man ähnliche braune Massen gewöhnlich beim Behandeln

von Anilin mit starken Oxydationsmitteln oder bei zu energischer Oxydation. Wenn man z. B. Anilin mit Salpetersäure oder salpetersaurem Quecksilberoxydul behandelt und zu lange und zu stark erhitzt, bekommt man gleichfalls eine braune Substanz.

Auf eine andere Art erhält man einen ähnlichen Farbstoff: Fügt man nämlich zu einer concentrirten Lösung von chromsaurem Ammoniak eine der angewandten Chromsäure äquivalente Menge von käuflichem Anilin, so geschieht selbst beim Kochen keine Einwirkung. Setzt man dann aber Ameisensäure bis zur schwach sauren Reaktion zu, so färbt sich die Mischung sehr bald tief dunkelbraun und es scheidet sich nach längerem Kochen (fortgesetzt unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis alle Chromsäure reducirt ist) ein brauner Farbstoff ab. Diesen behandelt man mit verdünnter Salzsäure und wäscht mit Wasser. Er löst sich völlig im Alkohol mit kirschrother Farbe auf und färbt Seide genau so, wie der aus Pikrinsäure erhaltene Farbstoff.

Wird nach E. Wise 1 Theil Rosanilin, 1 Theil Ameisensäure und $^1/_2$ Theil essigsaures Natron zusammengemischt und erhitzt, so beginnt dies Gemenge bei + 140° C. zu schmelzen und erscheint nach kurzer Zeit dunkelbraun; wird es dann in Alkohol oder Holzgeist aufgelöst, so zeigt sich eine scharlachrothe Farbe. Bis + 248° C. erwärmt, erscheint beim Auflösen in Alkohol oder Holzgeist eine orangerothe Farbe. Bei + 265° C. ist die Farbe orangegelb. Um ein prachtvolles Braun zu erhalten, vermischt man die Masse, nachdem sie scharlachroth geworden ist, mit Anilinöl, im Verhältniss von 2 Theilen Anilinöl auf 1 Theil Farbstoff, und erhitzt auf + 180° bis 200° C. Das überschüssige Anilinöl kann nach einer der bekannten Verfahrungsarten von dem Farbstoff getrennt werden.

Castelhaz behandelt Anilin oder Nitrobenzol mit Schwefelsäure im Ueberschuss und mit doppelt chromsaurem Kali oder einem anderen oxydirenden Mittel mit oder ohne Erwärmung. Der aus dem Produkte ausgezogene lösliche Farbstoff ertheilt wollenen und anderen Stoffen eine braune Farbe. —

Unter dem Namen „Cannel" kommt ein brauner Anilinfarbstoff im Handel vor, welcher aus einem bei der Fabrikation des Fuchsin sich ergebenden Produkte dargestellt wird und

im Wesentlichen das zweifachsaure Salz des Chrysotoluidins ist. Diese Base entsteht in ähnlicher Weise aus dem Toluidin durch Entziehung von Wasserstoff wie die Base des Fuchsins aus dem Gemisch von Anilin und Toluidin. Der Farbstoff ist seiner Constitution nach dem Fuchsin ganz ähnlich. Die freie Basis ist im Wasser ganz unlöslich und daher aus den wässerigen Lösungen der Salze durch ein Alkali als ein hellgelber Niederschlag ausfällbar. Im Alkohol ist das Chrysotoluidin dagegen leicht löslich, und es kann in dieser Lösung ohne Weiteres zum Färben verwendet werden, während bekanntlich Rosanilin und seine Derivate nur als neutrale Salze gefärbt erscheinen. Die neutralen Salze des Chrysotoluidins lösen sich selbst im kochenden Wasser nur schwer und zersetzen sich dabei in unlösliche basische und lösliche saure Salze. Leicht löslich sind dagegen die sauren Salze. Die Lösungen derselben geben blassgelbe Färbungen mit bräunlichem Stich, während das freie Chrysotoluidin rein gelbe Töne giebt. Die gleiche Farbe erhält man beim Färben mit den sauren Salzen, wenn man der Flotte etwas Alkali zugiebt.

Zur Darstellung einer braunen Farbe liess sich A. Newton folgendes Verfahren patentiren: Der bei der Reinigung roher Carbolsäure bleibende Rückstand, sogenanntes „Tereben“ wird mit einem Gemisch von Oxal- und Schwefelsäure, je 1 Theil beider Säuren auf 2 Theile Theermaterial, auf etwa 150° C. erhitzt und eine Woche lang auf dieser Temperatur erhalten. Die Masse wird nachher wiederholt gewaschen, wieder erhitzt, um alles Wasser fortzutreiben, und der Rückstand im Weingeist gelöst. Die Lösung ist eine in der Färberei verwendbare braune Farbe. Wird das Produkt der Einwirkung des Säuregemisches auf das Tereben nach dem Auswaschen mit Aetznatron erhitzt, so wird ein im Wasser löslicher karminrother Lack erhalten.

Einer etwas grösseren Anwendung erfreut sich das sogenannte „Naphtabraun“. Es ist dieser Farbstoff nichts anderes, als ein nicht oder mangelhaft gereinigtes Fuchsin, welches in beliebiger Form geliefert wird. Um diesen Farbstoff zu lösen, verfahre man folgendermaassen: Man rühre 500 Gramm festes Naphtabraun mit 1 Ko. Essigsäure zu einem

gleichmässigen Brei zusammen, und bringe diese Mischung in einen Kessel, in welchen man 50 Ko. Wasser zum Kochen gebracht. Man lasse nun 10 Minuten sieden, dann erkalten, filtrire nun und verwende die filtrirte Flüssigkeit allein oder mit anderen Farbstoffen gemischt zum Färben. Bedauerlich ist, dass die mit Naphtabraun hergestellten Farben nicht echt sind und leicht abfärben; da es jedoch möglich ist, ein helles Carmoisinbraun mittelst Naphtha zu erzeugen, was früher nur durch Orseille, Orseilleextrakt oder Persio von Rothholz mit Alaunsud gelang, und da sich ferner die mit dem neuen Braun versehenen Zeuge durch Fülle und Schönheit der Nüance hervorthun, so wird das Naphthabraun doch immer eine ausgedehnte Anwendung finden.

VII. Anilingrau.

Gebrüder Depouilly stellen Anilingrau durch Einwirkung von Aldehyd auf Anilinviolet (Dahlia) dar. Man löst 10 Ko. (mit chromsaurem Kali dargestelltes) Anilinviolet en pâte in 11 Ko. Schwefelsäure von 66° B. und setzt zu der abgekühlten Lösung 6 Ko. käufliches Aldehyd. Die Reaktion beginnt sofort und ist nach einigen Stunden beendigt. Das Gemisch wird dann mit Wasser verdünnt und aus der Flüssigkeit der Farbstoff auf gewöhnliche Weise gefällt.

Carvès und Thierault stellen ein Anilingrau, das sie Mureïn nennen, auf folgende Weise dar: Sie bringen in einem Gefäss 1 Theil Anilin oder Homologe desselben mit 2 bis 3 Theilen käuflicher Salzsäure zusammen, übergiessen in einem anderen Gefäss $^1/_3$ bis $^1/_2$ Theil zweifach chromsaures Kali und gleich viel Eisenvitriol mit soviel Wasser, welches $^1/_3$ seines Gewichtes Schwefelsäure enthält, dass Alles gelöst wird und giessen dann diese Lösung unter beständigem Umrühren auf die Mischung im ersten Gefäss. Lässt man das Ganze 2 bis 3 Stunden ruhig stehen, so findet sich am Boden des Gefässes ein rauher, klebriger Teig, der gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Dieser Körper, das sogenannte „Mureïn“ kann in kochendem Wasser gelöst, zum

Färben von Seide und Wolle verwendet werden und giebt ein ziemlich glänzendes Modegrau, das den Seifen und Säuren widersteht. —

Bloch stellt Anilingrau dar durch Erhitzen von 1 Ko. Anilin mit 5 Ko. Arsensäure, bis das Gemisch sich zu verdicken beginnt. Die schwärzlich aussehende Masse wird mit verdünnter Salzsäure (1:20) ausgekocht, dann mit siedendem Wasser, dem etwas Soda zugesetzt wurde, ausgewaschen und endlich getrocknet. Die Lösung des Produktes geschieht mit Alkohol, welcher mit 10°/₀ Schwefelsäure gemischt wurde. Das Filtrat giebt alle Nüancen von Grau in der prächtigsten Weise. —

Bei der Fabrikation des Anilingrüns wird ebenfalls ein Grau als Nebenprodukt gewonnen.

Gris d'Alsace ist ein von Max Singer erzeugter, zum Graufärben bestimmter Anilinfarbstoff, welcher seinem Zweck zu entsprechen scheint. Dieser Farbstoff stellt eine schwarz aussehende, concentrirte Paste dar, und löst sich leicht in kochendem Wasser; die Lösung ist tief dunkel in's Violette spielend gefärbt. Wolle ist für helle Nüancen leicht und ohne jede Beize mit diesem Farbstoff zu färben; für dunklere Farben säuert man das Bad mit etwas Essigsäure oder Schwefelsäure an. Um noch dunklere Nüancen zu erzeugen, kann man mit Vortheil Glaubersalz, und für Töne, welche eine Mischung von Grau mit Braun oder Roth darstellen sollen, am zweckmässigsten Alaun, Glaubersalz und Schwefelsäure anwenden. Wie auf Wolle so lässt sich der Farbstoff auch auf Baumwolle ohne Mordant befestigen. Man säuert das Bad mit etwas Essigsäure an oder fügt auch etwas Glaubersalz hinzu. Für satte und tiefe Farben beizt man zweckmässig mit Sumach oder Tannin, ringt ab und färbt auf frischem Bade lauwarm. Gris d'Alsace kommt etwas theuerer zu stehen, als Eisengrau, aber die damit erzeugten Farben sind weit lebhafter und der Färber gewinnt an Zeit; auch ist der Erfolg gleichmässiger und sicherer. Auf Seide haftet Gris d'Alsace ohne Mordant; jedoch kann man auch hier etwas Essigsäure zusetzen oder etwas Seifenlauge oder etwas Soda. Durch Säuren erhält man blauere, durch Seife und Soda röthlichere Nüancen. Halbwollene

Stoffe passirt man durch Alaun oder durch ein Tanninbad, beginnt kalt zu färben und steigert die Temperatur allmählig, worauf Wolle und Baumwolle gleichmässig gefärbt erscheinen. Mit Leichtigkeit kann man Gris d'Alsace als Druckfarbe verwenden; man braucht nur mit Gummi, Stärke oder Albumin zu verdicken.

Nach A. Beckers (das Gesammte der Färberei und Druckerei mit Anilinfarbstoffen) wird das Anilingrau aus Dahliablau hergestellt.

Der graue Farbstoff welcher in Teigform (en pâte) im Handel vorkommt, wird ganz in der Weise wie die anderen Anilinfarben, aufgelöst. Will man Wolle mit diesem Farbstoff färben, so gebe man für je 5 Ko. Wolle 500 Gramm Weinsteinpräparat (saures schwefelsaures Kali), 125 Gramm englische Schwefelsäure und nach Bedürfniss Farbstofflösung in das Färbebad und lasse tüchtig kochen. Anfangs lassen sich die Farben schwer egalisiren, je älter d. h. je sauerer das Bad wird, desto mehr Gleichmässigkeit erlangt auch der Farbeton. Je nachdem man nach Belieben dem Bade Fuchsin, Violet und A. zusetzt, gelingt es, eine Menge Modefarben zu erzielen. Das Grau ist übrigens echt und in der Nüance nicht variirend.

Aus Indigokarmin und Fuchsin wird schon seit längerer Zeit ein gangbares Grau hergestellt. Man giebt um 5 Ko. Wolle zu färben in ein Färbebad 475 Gramm schwefelsaure Thonerde und 475 Gramm Weinsteinpräparat und nach Wunsch Fuchsin und Indigokarmin. Behufs der Egalisirung muss man tüchtig kochen lassen.

Werthbestimmung der Anilinfarbstoffe.

Der hohe Preis welcher für die Anilinfarben noch heutigen Tages gefordert wird, ist auch Grund, dass dieselben, besonders von den Zwischenhändlern vielfach verfälscht werden, wenn auch zugegeben werden muss, dass die Verfälschung mitunter eine zufällige ist, entstanden durch eine mangelhafte Reinigung des Produktes, wodurch die Farben unschön und matt werden.

So hat vor noch nicht langer Zeit Gintl sehr häufig

Diamantfuchsin mit Zucker verfälscht gefunden. Um diese Verfälschung zu erkennen, breitet man eine Probe des verdächtigen Fuchsins auf ein weisses Papier aus, bringt es an einen tages- oder sonnenhellen Ort und mustert mit einer Loupe die einzelnen Kryställchen durch. Reines Fuchsin lässt hierbei nur die bekannten spiessigen Krystalle oder deren Fragmente erkennen, welche selbst im auffallenden Sonnenlichte nur an den Kanten roth durchscheinen; bei mit Zucker verfälschtem trifft man neben den charakteristischen Fuchsinkrystallen mehr oder weniger von mehr körnigen Kryställchen, welche meist vollkommen, entweder mit granatrother oder sogar nur schwach amethistrother Farbe durchscheinen, oder man findet, wie Gintl dies bei einem 82,13 % Zucker enthaltendem Fuchsin bemerkte, überhaupt nur solche roth durchscheinende Fragmente. Erhitzt man ein solches auf einer Messerspitze, so nimmt man deutlich den Geruch von verbranntem Zucker wahr.

Sehr oft findet sich auch Zinnoxyd beigemengt, welches seinen schädlichen Einfluss dadurch bekundet, dass es dem Zeuge eine graue Punktirung verleiht.

Durch solche Zusätze wird selbstverständlich auch das Färbevermögen verschlechtert. Aber besonders schwierig ist es, die Intensität einer Farbe, und daraus folgernd den Werth zu bestimmen bei jenen Anilinfarben, welche im gelösten Zustande in den Handel kommen.

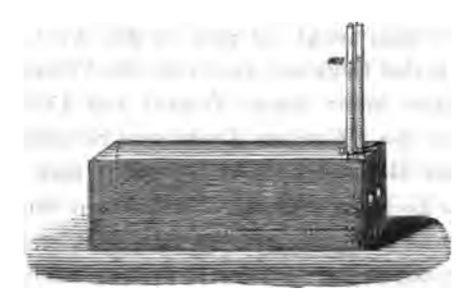
Leider besitzen wir bis jetzt eine für alle Fälle sichere und genaue Methode nicht, nach welcher wir den Werth der im Handel vorkommenden Anilinfarbstoffe bestimmen könnten, und sind wir desshalb auf zwei Methoden angewiesen, welche uns nur annähernd richtige Resultate geben. Es ist dies

I. Die Methode im Colorimèter (Farbenmaas) und

II. Die Methode des Ausfärbens.

Das Colorimèter (Farbenmaass) besteht in seiner einfachsten Form aus einem mehr langen wie breiten Kasten, der an dem einen Ende, nahe nebeneinander liegend die Fassungen (vom Durchmesser der Röhren) für zwei calibrirte unten geschlossene Glasröhren besitzt (Fig. 8). Auf der entgegengesetzten Seite befindet sich in der Mitte der Wand eine Oeff-

nung, welche dazu dient, den unteren Theil der Glasröhren beobachten zu können, sobald dieselben vom Tageslicht beleuchtet werden, um daraus die Intensität des Farbstoffes zweier gleicher Farben beurtheilen zu können. Die zwei cylindrischen Glasröhren von reinem, weissen Glas sind gewöhnlich 14 bis 15 Millimeter, im Lichten, weit und 33 Centimeter lang, gleichmässig stark im Glase, $^5/_6$ Höhe der ganzen Röhre sind in zwei gleich grosse Hälften getheilt deren obere Hälfte in 100 Theile graduirt wird. Die Beurtheilung der relativen Güte eines



Figur 8.

Farbstoffes mit Hülfe eines Colorimèters gründet sich darauf, dass zwei wässerige oder weingeistige Lösungen, bereitet aus gleichen Mengen eines gleichartigen Farbenmaterials, in den Glasröhren einen völlig gleichen Farbeton zeigen werden, und dass Lösungen aus verschiedenen Mengen eines gleichartigen Farbstoffes abweichende Farbentöne zeigen werden, deren Intensität proportional zum angewendeten Farbematerial sich verhalten wird. Man versetzt, um eine Gleichmässigkeit in der Färbung in den beiden Glasröhren zu erhalten, die dunklere Lösung so lange mit Wasser, bis sich diese so weit verdünnt hat, dass sie mit der lichteren Lösung einen ganz gleichen Farbeton zeigt. — Die Reichhaltigkeit des Farbstoffes jener Lösungen ist proportional dem Volumen der Lösungen vor und nach dem Zusatze von Wasser. — Um nun eine Probe auszuführen, verfährt man wie folgt: In die Glasröhre, deren Nulltheilungspunkt gerade über dem Kasten liegt, füllt man, und zwar bis genau zu dem Nullpunkte, die Farbenlösung in das

eine Rohr, die Normalfarbstofflösung, in das andere die zu prüfende Farbelösung, welche aus ebensoviel Farbstoff an Gewicht bereitet wurde, als aus welchem die Normallösung besteht. Eine gleich grosse Höhe des Glasrohres ist in 100 gleiche Theile getheilt, und der höchste Punkt mit 100 bezeichnet. Nachdem die mit Farbelösung gefüllten Gläschen sehr gut und sorgfältig an ihrer Aussenseite gereinigt worden sind, werden sie nur am höchsten Punkte mit den Händen angefasst, damit sich kein Schweiss oder Schmutz an das Glas ansetzen könnte, wodurch das Glas beschlagen und dadurch der Farbton irritirt werden würde; man senkt sie nun in den Kasten ein und beobachtet durch die Oeffnung die Farbe der Flüssigkeiten. Man hält den Kasten unter einem Winkel von 45° und so gegen das Licht, dass die Röhrchen direkt vom Sonnenlicht getroffen werden; ist der Himmel bedeckt, so sucht man ein möglichst gleichmässiges Licht zu erzielen. Findet man eine Ungleichheit in der Farbennüance, so wird zu der dunkleren Farbelösung etwas Wasser zugesetzt und das Gläschen, nachdem man dasselbe mit dem Daumen geschlossen, gut durchgeschüttelt oder besser mit einem Glasstäbchen umgerührt. Mit dem portionenweisen Zusatz des Wassers wird so lange fortgefahren, bis die Röhren eine gleichförmige Farbe zeigen. Man liest nun die Menge des zugesetzten Wassers ab; die Zahl verglichen mit dem Volumen der anderen Röhre, Volumen, welches nicht geändert worden ist, und welches gleich 100 ist, zeigt das Verhältniss zwischen dem Färbevermögen oder die relative Güte der zwei Farbstoffe. Wenn z. B. zu der dunkleren Farbenlösung 25 Volumen Wasser zugesetzt werden mussten, um einen gleichen Ton in den beiden Glasröhren zu erhalten, so stehen die beiden Volumina zu einander wie 125 : 100, und die relative Qualität des Farbstoffes wird repräsentirt durch dieselben Zahlen, weil diese Menge proportional ist zu der färbenden Materie. Hierbei dient der eine der zu vergleichenden Farbstoffe selbstverständlich als Normalsubstanz. Man macht sich entweder, wenn derselbe in fester Form vorkommt, ein- für allemal eine Lösung von bestimmter Concentration und verwahrt sie gut, oder, was noch besser ist, man löst den Normalfarbstoff direkt vor der

Probe und zugleich mit dem zu untersuchenden Produkt. Es braucht nicht erwähnt zu werden, dass diese Methode viele Fehlerquellen besitzt. Denn abgesehen davon, dass sie grosse Gewandtheit im Wägen, Messen und in den gewöhnlichsten mechanischen Operationen des Chemikers erfordert, sowie Schärfe und Sicherheit des Auges verlangt, wird sie auch leicht noch dadurch ungenau, dass nach jedesmaligem Zusatz des Lösungsmittels zu der stärkeren Flüssigkeit, wobei man wegen inniger Mischung mit einem Glasstäbchen gewöhnlich etwas umrührt, statt mit dem Daumen umschüttelt, leicht an den Wandungen des Gefässes Fluidum haften bleibt und so eine sichere Schätzung der zugesetzten Quantitäten erschwert wird. Allein abgesehen davon, dass die durch diesen Fehler bedingten Differenzen nur gering sind und dass ebenderselbe sich so gut wie ganz vermeiden lässt, wenn man das betreffende Lösungsmittel (gewöhnlich Wasser oder Alkohol) aus einer graduirten Pipette vorsichtig in das Colorimèterröhrchen fliessen lässt, ist doch auch noch zu bedenken, dass bei zweckmässiger Anordnung der Experimente und besonders wenn man das Mittel aus mehreren Versuchen zieht, sich hinlänglich genaue Resultate, wenigstens für den Techniker, erzielen lassen. — Auf der anderen Seite leuchtet aber ein, dass diese Methode einer allgemeinen Anwendung schon deshalb nicht fähig ist, weil sie die Frage nach dem eigentlichen Werth, d. h. nach der Güte des Farbstoffes, ganz offen lässt. Man kann nämlich, wie geschildert, mittelst des Colorimèters zwar das relative Verhältniss des Gehalts zweier Produkte an färbenden Materien erforschen, ob aber der zu prüfende Farbstoff auch eine klare, eine schöne Nüance giebt, lässt sich, wie leicht ersichtlich, auf diesem Wege nicht entdecken. Aber selbst wenn auch dieser Punkt noch gar keine Berücksichtigung fände, so ist man bei der Prüfung im Colorimèter doch leicht noch weiteren Täuschungen unterworfen, denn es könnten ja dem Farbstoff bestimmte Mengen eines ähnlichen aber billigeren Färbematerials zugesetzt sein und in diesem Falle würde diese Methode ganz unzureichend sein. Es ist somit ersichtlich, dass die colorimètrische Prüfung nur Anwendung finden kann in solchen Fällen, wo man sich über die

Natur der zu prüfenden Farbe und über deren Verunreinigungen klar ist; sie bleibt aber immerhin von Wichtigkeit für den Fabrikanten, der den Gehalt seiner eigenen Erzeugnisse an färbendem Princip leicht und schnell beurtheilen will, ein Umstand, der bei der noch keineswegs sicheren, weil wissenschaftlich noch wenig erforschten Produktion der Anilinfarben ganz besonders in Betracht kommt.

Dem Consumenten dagegen, dem Färber und Zeugdrucker, liegt es jedoch nicht sowohl daran, vorerst den Gehalt an Farbstoff im Handelsprodukte mit Sicherheit und Genauigkeit zu bestimmen, als vor allem die Schönheit und Klarheit der Farbe zu erproben. Was nützt eine verhältnissmässig intensive Farbe, wenn sie nicht rein, nicht schön ist? Ganze Partien von Zeugen können durch sie verdorben, reinweg unverwendbar gemacht werden. Es liegt daher im Interesse eines jeden Färbers, wenn er sich nicht einem beständigen, oft enormem Risiko aussetzen will, die ihm gelieferten Waaren vorher im Kleinen zu erproben und als einfachstes Mittel, dies zu bewerkstelligen, ergiebt sich von selbst das Probefärben. Dies besteht aber darin, dass man eine kleine Partie Wolle, Seide u. s. w. in einem Bade, welches eine gewogene Menge des Farbstoffes aufgelöst enthält (um in zweiter Linie auch die Intensitätsverhältnisse annähernd bestimmen zu können) ausfärbt und die gefärbten Zeuge mit entsprechenden Schattirungen eines Musters vergleicht, das mit der als Norm angenommenen Farbe gefärbt ist. Will man zugleich die Intensität bestimmen, so muss man eine entsprechende Menge der Farbe auflösen und ebenfalls ausfärben. Aus der Menge der Wolle, die nöthig ist, um dem Bade allen Farbstoff zu entziehen, lässt sich dann eine Schätzung über den Werth derselben anstellen, natürlich muss bei der oben angegebenen Verfahrungsweise die Wolle gleichmässig in beide Bäder eingeführt und ebenso momentan wieder herausgenommen werden. — Kommt es nicht darauf an, Schattirungen zu erhalten (was man thut, um zugleich die Schönheit und Klarheit der Farbe in hellen und dunklen Nüancen beurtheilen zu können), so giebt es eine noch einfachere Probe. Man bringt in zwei Gläser mit warmem Wasser gleichviel

Tropfen einer alkoholischen Lösung der beiden Farben und wirft Stückchen von Seide oder Wolle von gleichem Gewicht in dieselben hinein. Ist die Flüssigkeit wasserhell geworden, so ist nun aller Farbstoff auf die Faser übergegangen und natürlich wird die intensiver gefärbte Probe auch der gehaltreicheren und unter sonst gleichen Umständen werthvolleren Farbe entsprechen.

Um über die Natur von Anilinfarbstoff klar zu werden, schlug Vogel das folgende Verfahren ein: 0,5 Gramm der beiden Präparate (Roth, Violet, Blau u. s. f.) wurde in $^1/_8$ Liter kochenden Alkohols aufgelöst, nach erfolgter Lösung der verdampfte Alkohol wieder zugegeben, und nun mit $^1/_8$ Liter kochendem Wasser verdünnt. Die so erhaltenen Lösungen dienten nun zum Färben. Hierfür wurden nun zwei kleine Wasserbäder angerichtet, in jedes nach Erhitzung auf die geeignete Temperatur 10 C.-C. der Probelösung gegeben und mit kleinen, 1 Gramm schweren Wollensträngen eingegangen und ausgefärbt.

Das Probefärben, eine Methode, die entschieden der Natur der Sache angepasst und in ihrem Princip höchst einfach ist, hat schon deshalb viel für sich, weil die der grösseren Wohlfeilheit wegen der Farbe etwa zugesetzten Materialien im Allgemeinen hier nicht in Betracht kommen, da die Faser nur den Farbstoff aufnimmt, die Beimengungen aber zurücklässt. In einer so von allem Farbstoff befreiten Lösung lassen sich dann Verunreinigungen ganz besonders leicht auffinden.

Beim Drucken, einer Kombination von verschiedenen Manipulationen, hat die Verunreinigung der Farbe einen viel grösseren, oft sehr nachtheiligen Einfluss. Selbst wenn die Farben nach dem Aufdrucken sich herrlich auf dem Zeuge ausnehmen, können sie doch durch das nun folgende Dämpfen schmutzig und unscheinbar werden, weil durch die schädliche Einwirkung von Verunreinigungen die Druckfarben oft erst beim Dämpfen eine Veränderung, eine Zersetzung erleiden können, die von höchst nachtheiligem Einfluss auf die Schönheit der Farbe werden kann. Es ist hier deshalb gerathen, dass das Musterzeug nicht voreilig und nachlässig bedruckt werde, im Gegentheil

eine sorgfältige und vor allen Dingen eben dieselbe Behandlung erfahre, wie nachher die ganzen Stücke.

Armand Müller schildert eine Methode der Werthbestimmung der Anilinfarben; deren Grundlage ist die Fixirung der zu prüfenden Farben auf einer Glasplatte mit Hülfe von Collodium als dünnes lasirendes Häutchen; behufs Vergleichung desselben mit dem Normalpigment desselben oder einer ähnlichen Nüance. Eine solche Schicht, wenn sie nach nachstehenden Verhältnissen, die sich nach langen Versuchsreihen als die günstigsten erwiesen haben, dargestellt wird, ermöglicht die kleinsten Differenzen zwischen zwei und mehreren Farbstoffen aufs Schärfste zu erkennen. Für alle Versuche muss ein gleichbleibendes „Normalcollodium" angewendet werden, um Schichten zu erzeugen, die an und für sich egal sind und genau dieselben Dimensionen bezüglich Dicke wie alle anderen haben; denn offenbar erzeugt ein dickflüssiges Collodium mit derselben Menge Farbstoff weit dunklere Schichten, wie ein mehr äther- als alkoholhaltiges, also dünneres. Die Möglichkeit einer klaren Haut und folglich einer Vergleichung hängt ferner ab von dem Verhältniss des Alkohols zur Quantität der Collodiumwolle einerseits und andererseits von demjenigen zwischen Alkohol und Farbstoff. Bei zu wenig Weingeist scheidet sich nämlich das Pigment krystallisirt aus, was auch bei zu dünnem Collodium überhaupt eintritt und die Fläche wird undurchsichtig. Ist dagegen zu viel vorhanden, so kann, wenn das Pyroxylin nicht sehr löslich ist, leicht eine flockenartige Ausscheidung des Collodium mit dem allmähligen Verdampfen des Aethers stattfinden, was die Schicht zur Vergleichung ebenfalls untauglich macht. Es dürfte sich vielleicht mit grösserem Vortheil an Stelle der gewöhnlichen Collodiumwolle Sutton's Alkolen, das in absolutem Weingeist löslich ist, anwenden lassen, doch hat A. Müller darüber keine Versuche angestellt. Das Normalcollodium wird bereitet durch Lösen von 12 Gramm bester Collodiumwolle in 600 C.-C. Aether und Zufügen von 350 C.-C. Weingeist von spec. Gew. 0,8156 (96% Tralles). Man bewahrt die Solution in einem nach Art der Gay-Lussac'schen Bürette construirten Glasgefäss im

Dunkeln sorgsam auf, um jede Zersetzung oder Verdampfung von Aether und Alkohol, wodurch der Titre der Lösung gestört würde, während und nach dem Gebrauche zu verhindern. Zur Intensitätsbestimmung aller (spritlöslichen) Farbstoffe, z. B. eines gelblichen, krystallisirten Fuchsins, eines Teiges oder einer Lösung derselben Nüance verfährt man folgendermaassen: Man nimmt aus einer früheren Sendung krystallisirten Farbstoffes, von welchem die Erfahrung gezeigt hat, dass sie in jeder Hinsicht den Zwecken der Färberei diente, eine kleine Probe heraus, wiegt genau 0,2 Gramm von derselben ab und bringt sie in ein ca. 120 C.-C. haltendes und mit einem gut eingeschliffenen Glasstöpsel verschliessbares Gefäss. Hierauf lässt man etwas rasch aus einer Gay-Lussac'schen Bürette genau 100 C.-C. Normalcollodium in dasselbe einfliessen und schüttelt, indem man das Fläschchen mit dem Stöpsel deckt, einige Mal tüchtig um. Die Lösung darf nicht durch Wärme unterstützt werden. Dass die Operation beendet ist, erkennt man leicht mittelst eines Glasspatels, den man nach Verlauf von einer halben Stunde (um Verluste zu vermeiden) am inneren Boden des Gefässes reibt und dann herauszieht. Die Lösung wird dann rasch auf den oberen Rand einer überall gut gereinigten und klaren Glasplatte gegossen. Damit die Schichten sich bei allen Versuchen genau gleich dick anlegen, lässt man die Tafel zweckmässig auf der Seite eines hölzernen Prismas ruhen, dessen Basis, um einen constanten Neigungswinkel (60°) gegen die Tischplatte zu erzielen, ein gleichseitiges Dreieck bildet, und, auf den Arbeitstisch aufgeschraubt, dachartig anzusehen ist. Zum Abfluss der im Ueberfluss aufgegossenen Mischung gräbt man längs den beiden Seiten des Prismas Rinnen in den Tisch ein, welche an einzelnen Stellen durchbohrt, die Flüssigkeit in darunter befestigte Gefässe leiten. — Nachdem die Haut vollkommen angetrocknet ist, wird ein regelmässiger Theil derselben auf der Glasplatte reservirt, indem man das übrige mit einem feuchten Tuche leicht wegwischt. Die Normalfläche für gelbliches Fuchsin ist mit diesen Operationen zur Vergleichung mit anderen Schichten fertig.

Auf ganz dieselbe Weise werden eventuell Normaltafeln

aus krystallisirtem Violet (Jod- und Spritviolet), Blau, Grün (nur in höchst concentrirtem Zustande), Phosphin Vesuvin, Nigrosin, den verschiedensten Anilinbrauns, aus La Phénicienne (Rotheïn), Corallin, Safranin, Rouge coquelicot, African Red und aus allen anderen Anilinfarben, die in Weingeist löslich sind, dargestellt. — Pikrinsäure und Dinitronaphtylsäure (Martiusgelb) können mit der Collodiummethode nicht bestimmt werden; denn sie krystallisiren während des Trocknens der Schicht aus. Die Normalplatten halten sich im Dunkeln und von schädlichen Ausdünstungen unberührt, lange Zeit ohne sich zu verändern; sie müssen indessen dennoch sehr sorgfältig behandelt werden, und ist daher stets vorzuziehen, den krystallisirten Normalfarbstoff vorräthig zu halten und die Platte jedesmal vor Untersuchung eines Farbstoffes frisch zu bereiten, d. h. wenn monatlich nur 1 bis 2 Proben zu machen sind. Die Schichten unbrauchbar gewordener Tafeln entfernt man leicht mit einem in concentrirte Schwefelsäure getauchten Bürstchen.

Es kommt dem Consumenten von Anilinfarben häufig vor, dass eine nach Muster beorderte Farbensendung von weit geringerer Qualität ist, als man hätte nach dem Muster erwarten sollen; ebenso differiren nicht selten grössere Bezüge unter sich. Um das fragliche Pigment zu untersuchen, wägt man von demselben genau so viel ab, als oben bei Fuchsin angegeben, nämlich 0,2 Gramm, bringt diese Menge in ein ebenfalls 120 C.-C. haltendes, gut verschliessbares Glasgefäss und lässt 50 C.-C. Normalcollodium einfliessen. Bis die völlige Lösung erreicht ist, wird einigemale tüchtig umgeschüttelt. Es ist nun klar, dass wenn der Farbstoff denselben Gehalt hat, wie der normale, es noch 50 C.-C. Normalcollodium bedarf, um eine ebenso helle Platte wie die des letzteren zu geben; im anderen Falle wird die Zahl der C.-C., welche bis zur Erreichung der Normalintensität noch auslaufen müssen, plus 50 C.-C. (d. h. der Lösungsmenge) direkt proportional sein der Intensität, resp. dem Werth des Farbstoffes gegenüber demjenigen der Normalplatte, und ihn procentisch angeben, ähnlich wie dies bei den verschiedensten alkalimetrischen und acidimetrischen Proben ebenfalls geschieht.

Das Färben mit Anilinfarben.

Welch' riesenhaften Umschwung die Färberei der Gespinnste und Gewebe seit der Einführung der Theerfarben in die Praxis erfahren hat, ist Jedermann bekannt. Vor allem ist es die Schönheit und Pracht, mit welcher die Anilinfarben auftraten, und so grosse Aufmerksamkeit auf sich zogen. — Das Färben der Wolle mit Anilinfarben bietet wohl im Allgemeinen keine grossen Schwierigkeiten dar. Mehr Vorsicht muss schon beim Färben der Seide beobachtet werden, damit dem Glanze der Seide kein Eintrag geschehe. Am misslichsten stellt sich der Fall in der Baumwollfärberei. Hier handelt es sich um die Wahl der richtigen Beizen und auf diesem Felde ist es als der entschieden grösste Fortschritt während des verflossenen Trienniums zu bezeichnen, dass man in der Herstellung der Beizen für Anilinfarben wesentliche Verbesserungen erzielt hat. Eine bedeutende Errungenschaft ist aber auch der Umstand zu nennen, dass man gelernt hat, Lichtblau auf Baumwolle zu färben, während man sich früher mit einem Uebersetzblau begnügen musste.

Das Färben der Wolle.

Roth.

Das zu färbende Garn muss vor dem Färben mit Soda und Seife oder mit Ammoniakflüssigkeit und Seife gewaschen und im fliessenden Wasser sehr gut gespült werden. Das Bad bereitet man in der Art, dass man in einem Zinnkessel 20 Eimer Wasser kochend macht und darin 250 Gramm Fuchsin auflöst. Mit dieser Lösung lassen sich etwa 125 Ko. Weft dunkelroth färben. — Beim Färben selbst verfährt man folgendermaassen: Das Wasser im Färbekessel wird auf 8 Pack Weft mit 1—2 Eimer Fuchsinlösung versetzt, aufgekocht, abgeschäumt, der Dampfhahn so gestellt, dass das Wasser nicht mehr kocht, und die Wolle hineingebracht. Bei unveränderter Stellung des Dampfhahns handiert man 10 bis 15 Minuten,

nimmt dann die Wolle aus der Flotte, stürzt sie, setzt wieder einige Eimer Fuchsinlösung zu, lässt aufkochen, schäumt ab, geht mit der Wolle ein und handiert nun 15 bis 20 Minuten. Es wird jetzt zum zweitenmale gestürzt und nach Beendigung desselben und neuem Zusatz ganz wie oben verfahren. Nach 20 Minuten stürzt man zum dritten Male und lässt nun noch eine halbe Stunde zum Ausgleich kochen. Dann wird herausgegangen, gespült und getrocknet.

Man muss darauf sehr achten, dass ganz reines Wasser verwendet werde, weil sonst die Farbe darunter leiden könnte. Man nimmt daher in jedem Falle gern vor dem Färben ein paar Quantitäten gewaschenen Wollengarns, die zu anderen dunklen Farben bestimmt sind, durch das Bad. Die Unreinigkeiten desselben werden von der Wolle aufgenommen und das Bad wird so geklärt.

Beim Färben beginnt man entweder mit der hellsten Farbe und färbt bis zur dunkelsten aufwärts, oder man nimmt gleich die satte Carmoisinfarbe und fährt dann bis zu der hellsten herab. Die erstere Art ist die bessere, da dann die hellen Farben eine schöne bläuliche Nüance erhalten. Je länger man färbt, desto gelblicher wird die Flotte. Man giebt ein wenig von der filtrirten Fuchsinlösung in das geklärte Färbebad, rührt gut durch und nimmt nun 1 Ko. des gewaschenen und gespülten Garnes hinein. Es wird bis + 87° bis 100° C. erhitzt und das Garn fortwährend handiert. Der Farbstoff verbindet sich vollkommen gleichförmig mit der Wollfaser. Je nach der zu erzielenden Abstufung muss Fuchsin zugegeben, jedoch vermieden werden, zu viel mit einem Male hinzuzusetzen, da sonst die Farbe an Schönheit verliert. — Will man recht dunkle Nüancen erzielen, so zieht man mit Fuchsin voll Carmoisin an und dunkelt die gefärbte Wolle auf einem frischen Bade mit Orseille-Extrakt und Schwefelsäure. Letztere dient hauptsächlich zum Nüanciren. Die volle Carmoisinfarbe ist die Hauptfarbe, sowohl für Garn als für Stückwaare; für 5 Ko. wollener Waare braucht man zu voll Carmoisin ungefähr 25 Gramm krystallisirtes Fuchsin. Bei Stückwaaren treibt man die Flotte erst mit etwas Schwefelsäure (125 bis 250 Gramm) aus und schäumt

sorgfältig ab, giesst alsdann das Fuchsin hinein, lässt aufkochen, kühlt gut mit kaltem Wasser ab und geht endlich mit der Waare ein.

Um schöne, bläulichroth scheinende Farben zu erzielen löst man das krystallisirte Fuchsin auf etwas andere Art auf: Man rührt nämlich direkt vor dem Färben das zu brauchende krystallisirte Fuchsin mit der 3 bis 4fachen Gewichtsmenge 95% Weingeist ein und übergiesst es dann mit heissem Wasser aus der Farbkufe oder dem Kessel. Nach gutem Umrühren kann diese Auflösung direkt, ohne dass sie filtrirt wird, zum Färben verwendet werden.

Eine andere Anweisung zum Färben mit Fuchsin ist die folgende: Das krystallisirte Fuchsin wird im zehnfachen Gewichte Alkohol von 90% unter Erwärmung desselben im Wasserbade gelöst, oder auch im kochenden Wasser. Nachdem die Wolle vollständig gereinigt, wird sie in ein lauwarmes Bad gestellt und unter Erhitzung bis zum Sieden die Farbenlösung bis zur Erreichung des Musters in kleinen Mengen zugesetzt. Nun wird die Wolle tüchtig ausgewaschen; färbt man Seide nach demselben Verfahren, so wird diese zuvor in ein Seifenbad gegeben. Säure darf beim Verfärben des Fuchsins nicht zugegeben werden.

Muss man zum Färben hartes Wasser benützen, so ist der Zusatz einer geringen Menge Säure (Essigsäure, Schwefelsäure) nöthig, ein Ueberschuss von Säure ist jedoch unter allen Umständen zu vermeiden, weil der Farbstoff dann nicht gehörig anzieht und das Feuer leidet.

Nach Schrader soll man um Dunkel- oder Türkischroth zu erzeugen (auf 12 Ko. 500 Wolle, Merino, Tuch, Flanell etc.), einen Kessel mit reinem Wasser füllen und dasselbe zum Kochen erhitzen. Hiernach setzt man der Flüssigkeit noch 208 Gramm Schwefelsäure, 208 Gramm Rosanilin und 28 Gramm Pikrinsäure zu, rührt acht Minuten lang gehörig um, bringt dann die angefeuchteten Stoffe hinein und lässt diese eine halbe Stunde lang darin herumarbeiten. Nachdem man sie nun noch acht Minuten gelinde hat kochen lassen, nimmt man sie wieder heraus, spült sie aus und dunkelt sie auf folgende Weise.

Man füllt einen Kessel mit reinem Wasser, bringt dasselbe bis zum Kochen und setzt dann 417 Gramm bestes Persio, welches mit reinem Wasser breiartig angemacht ist, hinzu. Diese Flüssigkeit lässt man jetzt 8 Minuten lang mässig durchkochen, kühlt mit kaltem Wasser ab, bringt die rothgefärbten Stoffe hinein, lässt sie nach bekanntem Verfahren darin herumarbeiten und 20 bis 30 Minuten gelinde darin kochen; alsdann werden sie herausgenommen, abgekühlt und gespült. Bringt man mehr Persio in Anwendung so erhält man ein dunkleres Roth.

Soll ein gelbstichiges Dunkelroth erzeugt werden, so darf man dem Persio nur einige Dekagramme gemahlener Curcuma hinzusetzen, wodurch sich die gewünschte Nüance darstellen wird.

Wenn man eine wässerige Fuchsinlösung von etwas beträchtlicher Concentration auf ein mit Pikrinsäure grundirtes Tuch aufsetzt, so erhält man stets eine Missfarbe, namentlich dann, wenn die Temperatur der Färberflotte eine geringe ist. Wendet man dagegen eine stark verdünnte Fuchsinlösung an, so erhält man eine ziemlich hübsche Scharlachfarbe. Tiefere Nüancen wie z. B. Amaranth, lassen sich auf diese Weise nicht erhalten. Genau dieselben Erscheinungen finden statt, wenn man zum Grundiren anstatt der Pikrinsäure irgend ein Salz des Dinitronaphtols (Naphtalingelb, Martiusgelb) verwendet. Schon in mässig concentrirter Fuchsinlösung schlägt sich auf der Faser ein schwerlösliches Rosanilinsalz der Pikrinsäure, beziehungsweise des Dinitronaphtols, nieder, jedes Fäserchen erscheint stellenweise mit einem harzartigen Ueberzug versehen. Die Missfarbe, welche hierbei zum Vorschein kommt, ist offenbar durch die Farbe und den Metallglanz des niedergeschlagenen Rosanilinsalzes bedingt. Obwohl man diesen Uebelstand durch Anwendung sehr verdünnter Fuchsinlösung vermeiden kann, so ist diese Färbemethode noch nicht für die Praxis geeignet. Das Färben erfordert zu lange Zeit und ist zu umständlich. Man muss mit der Zugabe von Fuchsin in die erschöpfte Färbeflotte äusserst behutsam zu Werke gehen, wenn man nicht Gefahr laufen will, die Waare gänzlich zu verderben.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass das Fuchsin nur in

alkalischer Lösung der Woll- und Seidenfaser eine schöne, feurige und fette Farbe ertheilt. Von diesem Kunstgriffe machen die Seidenfärber den ausgedehntesten Gebrauch, denn sie setzen ihren Färbebädern immer eine gewisse Menge Marseiller Seife zu. Wird Tuch mit Pikrinsäure oder Naphtalingelb grundirt, so ist die Anwendung alkalischer Fuchsinlösung ausgeschlossen, denn in einem solchen Falle werden beide von der Faser fast ganz abgezogen. Will man einen seifenächten Grund, so muss man zu anderen gelben Pigmenten seine Zuflucht und insbesondere auf jene Rücksicht nehmen, mit welchen man das glänzende Goldgelb erzielen kann. Das Waugelb ist somit ganz unbrauchbar, weil es bekanntlich einen grünlichen Stich besitzt. Das reine Goldgelb, also ein Gelb mit einer ganz kleinen Beimischung von Orange, lässt die rothen Farben am reinsten erscheinen. Diesen Farbenton erhält man am besten aus dem Farbstoff der Kreuzbeeren; auch mit Flavin lassen sich schöne Effekte erzielen, jedoch muss dem ersteren Farbmaterial der Vorzug gegeben werden. — Der gelbe Grund wird dem Tuche in folgender Weise ertheilt: Zuerst wird dasselbe einer sorgfältigen Reinigung durch Waschen unterzogen, dann ungefähr eine Stunde lang mit raffinirtem Weinstein, Zinnchlorid und Alaun angesotten. Der angebeizte Stoff wird nachher gereinigt und bei einer Temperatur von etwa 80° C. in einer mit Kreuzbeerenextrakt resp. Flavin versetzten Färbflotte bis zu der erforderlichen Farbentiefe ausgefärbt, sodann mit Wasser gut gespült, bis das Waschwasser vollkommen klar abläuft. Alle vorher geschilderten Schwierigkeiten beim sogenannten Röthen des gelb grundirten Tuches fallen hinweg, wenn man das Färbebad in nachstehender Weise bereitet: Auf 1000 Gewichtstheile Wasser, welches in der Färberkufe durch einen Dampfstrom auf 50 bis 60° C. erwärmt werden muss, giebt man 1,7 Theile krystallisirte Soda und 0,145 Theile Diamantfuchsin, letzteres in Form einer weingeistigen oder wässerigen Lösung. Die Soda ist für die Erzielung schöner Farben unerlässlich; sie bewirkt eine Zersetzung des Fuchsins, die Base wird in Freiheit gesetzt, bleibt jedoch bei diesem Grade der Verdünnung gelöst. Die Fuchsinlösung verliert hierdurch ihre

tiefrothe Farbe und erhält eine dem leichten Biere ähnliche Färbung. Die Flüssigkeit besitzt nicht die unangenehme Eigenschaft rein wässeriger Fuchsinlösungen, den Farbstoff beim Erkalten in Form eines metallisch glänzenden Häutchens an der Oberfläche auszuscheiden, welches sich beim Herausziehen der Gewebe an der Faser anlegt, durch kein Mittel zu entfernen ist und die Waare verdirbt. In dem auf die angegebene Weise bereiteten Färbebad wird das Tuch in einer Temperatur von 55° C. mittelst des Haspels hin und her bewegt. Im Anfang erhält dasselbe eine Missfarbe, erst später, nachdem die Flüssigkeit bis in das Innerste der Faser gedrungen, kommt ein äusserst lebhaftes und glänzendes Scharlach zum Vorschein, welches, wenn dic Operation nicht unterbrochen wird, in Amaranth und endlich in Nelkenroth übergeht. Selbstverständlich muss in dem Maasse, als das Färbebad erschöpft wird, eine Nachspeisung desselben, nöthigenfalls auch mit Soda vorgenommen werden. Die Einhaltung der Temperatur zwischen 50 bis 55° C. ist für das Gelingen dieser Operation sehr wesentlich. Kochhitze ist ganz zu vermeiden, weil durch sie nur magere Farben zum Vorschein kommen. Bei niederer Temperatur geht das Färben sehr langsam von Statten, so dass der gelbe Farbstoff von der alkalischen Flüssigkeit in bemerkbarer Weise abgezogen wird. Die Erzielung gelbrother Farbentöne erscheint dann nicht mehr möglich. Nach erfolgter Färbung muss das Tuch mit Wasser gewaschen werden, und hierbei zeigt sich die interessante Erscheinung, dass der in dieser Weise fixirte Farbstoff der lösenden Einwirkung des Wassers grossen Widerstand entgegensetzt, während mit Fuchsin substantiv gefärbte Wolle das Waschwasser stark röthet. Beim Pressen darf die Temperatur eine gewisse Höhe nicht überschreiten, damit die Farbe nicht nachdunkle und an Feuer einbüsse.

Zulkowsky scheint überhaupt den Grund der Unmöglichkeit, Scharlach aus Fuchsin und Pikrinsäure zu erzeugen, darin zu finden, dass sich beim Zusammenbringen von Rosanilinsalzen mit der Pikrinsäure das schwerlösliche Rosanilinpikrat bildet, welches sich bronzeglänzend auf die Faser legt

und dem Scharlach eine gewisse Unreinheit der Farbe mittheilt. M. Reimann macht nun darauf aufmerksam, dass diess nicht der Grund, wenigstens nicht der einzige, dieser Erscheinung sein könne, wovon man sich leicht überzeugen könne, wenn man Rosanilin und Pikrinsäure einzeln auffärbt; dann kann sich kein krystallisirtes Rosanilinpikrat bilden und doch ist das erzeugte Scharlach immer matt. Dagegen erzeugt man mit gewissen rothgelben Farbstoffen, wie Curcuma, Flavin, Kreuzbeeren u. s. w. leicht gute Scharlachfarben mittelst Fuchsin. Der Grund dieser Erscheinung ist folgender: Der Regenbogen zeigt uns Mischfarben aus Roth, Gelb und Blau, welche, wenn auch scheinbar aus diesen drei einfachen Farben zusammengesetzt, dennoch Farben für sich sind d. h. sie können nicht weiter zerlegt werden. So kennen wir ein einfaches Orange, ein einfaches Violet, Rothblau, Grün. Das Fuchsin enthält dann neben reinem Roth auch ein einfaches Violet, das weiter nicht zerlegt werden kann und das dem Fuchsin einen bläulichen Farbenton verleiht.

Dieses einfache Violet kann zu Weiss ergänzt werden, wenn man Gelb hinzufügt. Aber dem Scharlach, welches man dann aus dem übrig gebliebenen reinen Roth mit Gelb erhält, fehlt Frische und Feuer. Diess rührt daher dass wir gewohnt sind, im Scharlach einen Theil unzerlegbares Orange zu sehen, welches natürlich in dem mit Pikrinsäure erzeugten nicht vorhanden sein kann. Diess ist der Grund, warum Pikrinsäure mit keinem blaurothen Farbstoff schönes Scharlach und Orange geben kann. Nach Reimann's Ansicht scheint Zulkowsky diesen Umstand nicht genügend berücksichtigt zu haben.

Uebrigens werde man mit Flavin besser auskommen wie mit Kreuzbeeren, welche sich nur für Druckerei sehr praktisch erwiesen haben.

Unächtes Scharlach auf Wolle lässt sich, wie G. Merz mittheilt, auf folgende Weise färben: Die gut gewaschene Wolle wird mit Oxalsäure und Zinnsalz angesotten, sehr gut gespült, dann in einem Bade aus Fuchsin und Curcuma, dem man Schlemmkreide bis zu stark milchiger Trübung zugesetzt hat, kochend ausgefärbt und zuletzt gut geseift und

gut gespült, um die Kreide zu entfernen. Auf 1 Ko. mittelfeine Streichwolle braucht man circa 14 Gramm Fuchsin und circa 1 Ko. Curcuma. Die Kreide hat den Zweck, den blauen Ton des Fuchsin möglichst zu beseitigen, so dass das Scharlach feurig und auffällig von Braun erscheint.

B. Jegel empfiehlt für Scharlachroth auf Wolle und Seide die gleichzeitige Anwendung von Dinitronaphtol (Naphtalingelb) und Fuchsin. Je geringer die Menge Fuchsin ist, desto besser fallen die Nüancen aus. Man erhitzt eine verdünnte wässerige Lösung von Naphtalingelb bis nahe zum Sieden und fügt nun soviel Fuchsinlösung hinzu, dass die Menge des Fuchsins 2 % des Naphtalingelbes beträgt und färbt damit Seide und Wolle. Die Lösungen von Naphtalingelb und Fuchsin darf man nicht in der Kälte mischen, denn es wird dadurch alles Fuchsin in amorphen Flocken ausgefällt und wenn man dann die Flüssigkeit mit dem Niederschlage zum Sieden erhitzt, so löst sich nur ein Theil des Fuchsins, ein Theil aber schmilzt gleich einem Harze und ballt sich zu einem grünen metallglänzenden Klumpen zusammen; in diesem Zustande ist die Flüssigkeit zum Färben ganz ungeeignet und auch dann noch, wenn man die heisse Flüssigkeit filtrirt; sie liefert keine schönen Nüancen.

Violet.

Das Färben der Wolle mit Violet bietet ebenfalls keine Schwierigkeiten dar.

Man stellt sich erst den sogenannten Violetliquer her, welchen man durch Digestion mit Spiritus, dem man noch etwas Essigsäure zusetzt, aus Perkin's Violet en poudre oder en pâte darstellt. Dieses Violet übertrifft alle anderen Farben an Echtheit und Schönheit. Die Wolle wird kochend heiss gefärbt. Man zieht um Unreinigkeiten wegzubringen mit zu Schwarz bestimmtem Garne klar ab; ebenso gut kann man eine dunkle Farbe vorziehen.

Das Färben geschieht von Hell bis Dunkel indem nach Bedürfniss Farbstoff zugegeben wird, wobei zu bemerken ist,

dass das Bad beim Eingehen nicht zu heiss sein darf. Wenn das Bad erst einmal gleichmässig von Farbe ist, so kann man ohne Bedenken das Kochen vornehmen. Bei dunklen Farben lässt man 10 bis 15 Minuten lang kochen. Wenn die so erhaltenen Farben auf ein frisches, warmes Wasserbad gestellt werden, so werden sie bläulicher, was darin seinen Grund hat, dass der violette Farbstoff einen röthlich färbenden Farbstoff bei sich führt, der im Wasser leicht löslich ist. Wenn man Schattirungen bis zu den dunkelsten Farben hinaufführen und doch an Farbstoff sparen will, so nehme man Küpengrund zu Hülfe und röthe mit Anilinviolet und Fuchsin; die Farben sind dann selbstverständlich weniger echt als diejenigen, welche kein Fuchsin haben.

Da das krystallisirte Anilinviolet wie bekannt nur im Alkohol löslich ist, das Auflösen mit diesem Vehikel nicht von Jedermann gerne vorgenommen wird, so nehmen diese Procedur die Fabrikanten gewöhnlich selbst vor. Zu diesem Zwecke werden 500 Gramm trockenes Pulver in 20 bis 25 Ko. 90% Alkohol unter öfterem Umrühren bei gelinder Wärme in passenden Gefässen zum Lösen gebracht.

Obwohl das Violet zu den substantiven Farbstoffen gehört, also ohne Weiteres zum Färben der Wolle verwendet werden kann; so thut man doch gut, wenn man eine gleichmässige und fest auf der Faser sitzende Nüance erzielen will, sich einer Beize zu bedienen. Diess geschieht auf zweierlei Art:

1) Die Wolle wird vordem mit dem Mordant gebeizt und dann auf einem frischen Bade ausgefärbt; und

2) die Wolle wird direkt unter Zufügung des Mordants gefärbt.

Die erste Methode liefert sehr gute Resultate, ist aber umständlich und kostspielig. Man rechnet zum Ansieden auf je 5 Ko. Wollengarn 500 Gramm Alaun, 500 Gramm Doppelt-Chlorzinn (30° B.) und 250 Gramm krystallisirten Weinstein. Man lässt eine Stunde lang unter fortwährendem Umziehen kochen, nimmt dann heraus, verkühlt gut und lässt über Nacht liegen. Am anderen Morgen spült man das Garn in reinem Wasser und färbt mit der weingeistigen Farbstofflösung aus.

Das Ausfärbebad wird mit etwas Doppelt-Chlorzinn ausgetrieben. Man giebt dann etwa 500 Gramm Schwefelsäure auf je 5 Ko. Garn und etwas Farbstofflösung hinein, rührt sehr gut auf und geht bei etwa + 75° C. ein. Man darf den Farbstoff nur nach und nach zusetzen, da sich sonst die Farbe schwer egalisiren lässt. Um die Nüance in's Blaue zu treiben, erhitzt man stärker und giebt Schwefelsäure nach. Röthliche Nüancen erhält man durch Zusatz von Fuchsinlösung, wenn das Garn gleichmässig violet gefärbt ist. —

Will man die Wolle gleichzeitig mit dem Mordant und dem Farbstoff zusammenbringen, so giebt man für je 5 Ko. Garn, 500 Gramm Alaun, 500 Gramm Doppelt-Chlorzinn (fest) und 500 Gramm Weinsteinpräparat in das Bad, fügt etwas Farbstoff hinzu, rührt gut um und geht bei + 75° C. ein. Man lässt kochen und nüancirt mit Fuchsinlösung oder Anilinblaulösung ins Rothe oder Blaue nach Belieben. Bei diesem Verfahren egalisirt sich Wolle sehr schwer; man hat den Alaun auch durch Chromalaun ersetzt und gefunden, dass sich die Waare dann gleichmässiger färbt.

Jacobsen theilt (in Dingl. polyt. Journ. Bd. 176 S. 79) folgendes Färbeverfahren mit: Behufs des Färbens mit Anilinviolet wird das Bad auf + 75° bis auf 88° C. erhitzt und mit 125 bis 250 Gramm festem Doppelt-Chlorzinn ausgetrieben, es setzt sich auf die Oberfläche ein schmutziger Schlamm, der sorgfältig abgenommen wird. Nachdem das Bad geklärt, giebt man auf je 5 Ko. Wolle 375 Gramm schwefelsaure Thonerde, 500 Gramm halbraffinirten Weinstein, 125 Gramm festes Doppelt-Chlorzinn, 125 bis 250 Gramm Schwefelsäure und ein wenig des aufgelösten und filtrirten Farbstoffes hinzu und lässt nochmals austreiben. Sobald der Kessel abermals abgeschäumt, geht man, nachdem man vorher mit kaltem Wasser das Bad bis + 69° bis 75° C. abgekühlt hat, mit der zu färbenden Post Garn ein, erhitzt bei fortwährendem Umrühren bis zum Kochen, lässt 10 bis 15 Minuten sieden, bis sich die Waare egalisirt hat, und giebt dann nach Bedürfniss Farbstoff hinzu. Eine Hauptsache ist, mit wenig Farbstoff erst einen guten Grund herzustellen. Nüanciren kann man einmal durch Veränderung

der Temperatur des Bades; je heisser, um so blauer die Farbe, auch setzt man Kleinigkeiten von Schwefelsäure zu, um zu bläuen, oder durch Zusatz von verschiedenen Sorten des Anilinviolet: Rothviolet, Blauviolet, Parme (bläuliches Violet), Hofmann's Violet (Dahlia) und selbst Fuchsin. Nachdem die gewünschte Farbe erreicht ist, nimmt man das Garn heraus und spült es tüchtig im fliessenden Wasser aus. Die Waare färbt auf diese Weise sehr wenig ab, will man aber diesen Uebelstand ganz vermeiden, so nehme man sie durch ein lauwarmes Bad von weissem Kalkthon und spüle dann nochmals ganz gut aus. Parme und Anilinblau lassen sich ebenfalls vortheilhaft in dieser Weise färben. Der Sud, für je 50 Ko. Garn, ist 375 Gramm Weinsteinpräparat, 500 Gramm schwefelsaure Thonerde, 166 Gramm festes Doppel-Chlorzinn und 375 bis 500 Gramm englische Schwefelsäure. Längeres Kochen der Waare ist bei Blau, um es grünstichig zu machen, Hauptsache, da die Wolle das Roth, das sich in dem Blau befinden könnte, nicht annimmt.

Dullo giebt für Dunkelviolet aus Anilinviolet und Blauholz folgende Vorschrift: Es sei, sagt er, eine den Färbern bekannte Thatsache, dass man mit Anilinviolet nicht dunkle Nüancen färben kann.

Im Folgenden beabsichtigt Dullo ein Verfahren anzugeben, auf Wolle sehr dunkle Nüancen mit Anilinviolet zu färben, ein Verfahren, das sehr billig ist und gute Resultate liefert. Man beizt die Wolle ziemlich stark mit Thonerde-Natron und färbt sie dann in einer Abkochung von Blauholz. Die Wolle wird dann nicht blau, sondern violet, das aber einen Stich ins Graue hat und deshalb nicht schön aussieht; wenn man aber hierauf Anilinviolet färbt, erhält man einen reinen, schönen Farbenton, der um so tiefer wird, je mehr Anilin man anwendet. Man kann die Färbung so vornehmen, dass man die gebeizte Wolle zuerst in Blauholz färbt und dann zu diesem Bad soviel in Spiritus gelöstes Anilinviolet hinzu thut, als nöthig ist, um die gewünschte Nüance zu erzielen; die Quantität des letzteren ist unter allen Umständen sehr gering. Man kann auch Schattirungen auf Wolle erzielen, wenn man die Beizen immer gleich stark anwendet, die Farbe-

bäder aber um so schwächer, je heller die Schattirung sein soll. Wenn man die mit Thonerde-Natron gebeizte Wolle mit Blauholz färbt und dann Fuchsin darauf färbt, erhält man braune Töne von sehr verschiedenen Nüancen, je nach der Stärke der Blauholzabkochung und der Menge des zugesetzten Fuchsins. Diese Farben sind lebhaft, feurig und so billig, dass sie grössere Anwendung verdienen. Abgesehen hiervon wird die Farbe des Blauholzes durch das Auffärben mit Anilin bei weitem ächter, als sie ohne Anilin für sich allein ist.

Das folgende Verfahren, mit Anilinviolet zu färben, lässt eine Egalisirung schwierig zu: Man lässt die Wolle in einem klaren, kochenden Wasserbade, welchem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, ansieden, dann giebt man nach und nach die Farbstofflösung hinzu, bis der gewünschte Ton erreicht ist. Nachdem die Farbe genügend aufgezogen, nimmt man die Wolle aus dem kochenden Bade heraus. Je röther die Nüance von Violet ist, desto weniger Schwefelsäure darf man zu dem Bade verwenden, weil sonst zu viel Roth heruntergezogen wird; im Allgemeinen kann man für die rötheren Nüancen auf 5 Ko. Wolle 16 bis 24 Gramm Schwefelsäure gebrauchen. Bei hartem Wasser muss etwas mehr Säure angewendet werden. Die in solcher Weise auf Wolle hergestellten Farben haben die verschiedensten Namen erhalten: Neu-Lila, Anilin-Lila, Neu-Dahlia, Neu-Pencé, echt Veilchenblau, Hyacinth, Rubin, Amethyst, echt Eminence u. a.

Hyacinthgrau kommt als eine ganz besondere graue Farbe vor und ist nichts Anderes als eine ganz helle Farbe aus einer Hyacinthschattirung; sie wird genau in derselben Weise hergestellt, wie jedes andere Anilin-Lila.

Bei ganz rothvioletten Nüancen thut man am besten, mit Anilinviolet anzufärben und nun in einer reinen Fuchsinflotte zu färben.

Die Nüance „Rubin“ wird auf solche Weise hergestellt.

Nach Schrader bringt man zur Darstellung von Anilin-Lila (Anilinviolet), auf 12 Ko. 500 Gramm Wolle, Garn, Tuch, Merino u. s. f., in einen Kessel reines Wasser, erhitzt dasselbe scharf handheiss und setzt dann 63 Gramm Anilinviolet im

flüssigen Zustande und 108 Gramm Oxalsäure, welche in kochend heissem Wasser gelöst ist, hinzu, rührt Alles acht Minuten lang um, bringt die gereinigten angefeuchteten Stoffe hinein, lässt sie darin eine halbe Stunde lang herumarbeiten, zuletzt 12 bis 15 Minuten lang gelinde darin kochen; hierauf werden sie herausgenommen, abgekühlt und gespült. Je nachdem man mehr oder weniger Anilin-Violet in Anwendung bringt, erhält man dunklere oder hellere Lilafarben.

Behufs Färbens mit Jodviolet (Dahlias, unter den verschiedensten Namen (als: Patentviolet, Hofmann-Violet, Jodviolet, Aethylviolet, Primula (röth. Nüance), Lichtviolet, Parme nonpareil u. A. vorkommend), löst man 500 Gramm Dahlia (röthlich-blaublau) wasserlöslich in 6 Eimern Wasser kochend auf. Im Allgemeinen bedarf man beim Färben hierzu eines Suds. Derselbe ist ganz verschieden. Der Eine verwendet dazu schwefelsaure Thonerde und Chlorzinn, ein Anderer Weinsteinpräparat (saures schwefelsaures Kali), ein Dritter nur Schwefelsäure. In jedem Falle richtet sich Art und Weise des Suds nach dem Wesen des zu verfärbenden Dahlia. Während man zu dem Hofmann-Violet der einen Fabrik auf 8 Pack Weft oder Streichgarn nur 1 Ko. Präparat zu verwenden braucht, sind bei dem Produkte eines zweiten Industriellen vielleicht 1,500 Ko. nicht von Wirkung. Es lässt sich daher kein bestimmter Gewichtsansatz als Norm angeben, wol aber möchte Jedermann angerathen werden, sich mit so wenig Sud als möglich zu behelfen. — Dieser Zusatz geschieht deshalb, weil man gefunden hat, dass ohne denselben die Egalisirung schwer oder gar nicht gemacht wird. Warum aber Stoffe und Zeuge, mit reinem Dahlia behandelt, unegal ausfallen, ist in verschiedenen Umständen zu suchen. Zunächst enthält die Wolle vom Waschprocesse her, selbst wenn sie gut gewaschen worden wäre, immer noch etwas Alkali zurück; aber auch der Farbstoff selbst kann von der Fabrikation her noch Spuren von Alkali besitzen. Dadurch erklärt sich auch, warum verschiedene Mengen Sud benöthiget werden; denn je alkalihaltiger das Fabrikat umso mehr Sud sind nothwendig. Der Zusatz irgend eines der vorgenannten Mittel dient

nicht nur zum Zwecke der Neutralisation des Alkalis, sondern auch desshalb, damit das Aufgehen des Pigmentes auf die Zeuge nicht rapid sondern allmälig erfolge. Bekanntlich werden die Anilinfarben aus ihren Lösungen durch Salze ausgefällt. Setzt man nun einen Sud in Gestalt von schwefelsaurem Natron und Schwefelsäure, von Thonerde und Chlorzinn, u. s. f. zu, so wird ein Theil des in der Flotte aufgelösten Farbstoffes in höchst fein vertheiltem Zustande ausgefällt; gerade aber dadurch werden hineingebrachte Stoffe unschwer egal. Selbstverständlich kann nur der wirklich gelöst vorhandene Antheil Farbstoff sich auf der Wolle fixiren; es wird sich aber von dem ausgefällten Farbstoff nur soviel wieder lösen, als von der Faser der wirklichen Lösung entzogen wird. Man besitzt desshalb immer eine ganz gleiche farbstoffreiche Lösung und das Aufgehen von neuem Farbstoff wird erst durch den Verbrauch des bereits in Lösung befindlichen bedingt.

Da die Jodviolets, wie bekannt, sehr heiklich sind, so muss man mit dem Sud sehr vorsichtig sein; ein unbedeutender Ueberschuss an Säure benimmt dem Farbstoff das Feuer und die Brillanz des Farbentons.

Es ist desshalb die Anwendung reiner Schwefelsäure nur dann anzurathen wenn ein sehr alkalihaltiges Dahlia (Patentviolet) vorliegt.

Will man nun färben, so bringt man in den hierzu bestimmten Kessel die nöthige Menge Sud und ein paar Eimer der Dahlialösung, lässt aufkochen, schäumt ab und geht mit der aufgesteckten, vorher gewaschenen und gespülten Wolle ein. Es wird kochend gefärbt. Man lässt eine halbe Stunde darin, stürzt dann, setzt die noch nöthige Menge Dahlialösung zu und lässt abermals eine halbe Stunde kochen. Jetzt wird zum drittenmal gestürzt und noch eine halbe Stunde zum Ausgleich gehen gelassen. Die Wolle wird dann gespült und zum Trocknen auf Stöcke gebracht.

Beim Färben der Wolle erhält man mit Methylviolet und Alkaliblau weit schönere Resultate, als mit blaustichigem Anilinviolet, ja man kann gerade mit diesen beiden Farben am besten die zwischen Reinblau und Reinviolet liegenden Töne

herstellen. Am besten ist es, man färbt zuerst das Alkaliblau ganz fertig, spült und setzt nun das Methylviolet auf. Alsdann leidet das Methylviolet in keiner Weise. Es wird gutes Alkaliblau angewendet, mit Soda oder Wasserglas allmälig erhitzt, die Wolle eingerührt und nun genügend Farbstoff in Lösung zugesetzt, um die gewünschte Nüance zu erhalten. Die Wolle kommt fast farblos aus dem Bade und wird dann im Säurebade, welches aber nicht zu stark sein darf, am besten bei + 30° C. gewaschen. Dann bringt man in reines Wasser und nun in die heisse Methylvioletflotte, wo in wenigen Minuten die Operation vollendet ist. Man kann so alle Nüancen erhalten, welche verlangt werden, vom tiefsten Blau bis zum klaren und reinen Violet. Natürlich sieht man darauf, gut gewaschene Wolle für diese Farben zu verwenden.

Die Anilinfabrik von Geigg in Basel bringt unter dem Namen „Violet Exton" einen Pensé-Farbstoff in den Handel, welcher sich zum Färben schöner Nüancen auf Wolle ausserordentlich gut eignet. Von besonderer Wichtigkeit dabei ist, dass man die Mooswolle, deren Waschen man gerne vermeidet, auf einer Violetflotte, welcher etwas Wasserglas zugesetzt ist, färbt, und so das Waschen und Färben gleichzeitig ausführt. Das Wasserglas nimmt das Fett aus der Mooswolle völlig heraus, und diese färbt sich mit dem Violet vollkommen schön und egal.

Beim Färben der Wolle für später zu walkende Waare hat man seit längerer Zeit die Beobachtung gemacht, dass Anilinfarben, besonders Dahlia- und Methylviolet, unter Zusatz von Bittersalz gefärbt, der Walke besser widerstehen, als ganz ohne einen Zusatz oder mit anderen Zusätzen hergestellte Farben. Dass die Farben bei Gegenwart von Bittersalz, welches der Waare ja auch später immer noch anhaftet, der Walke, d. h. der Einwirkung von Soda, Seife, überhaupt alkalischen Stoffen besser widerstehen, als bei Abwesenheit von Bittersalz, rührt davon her, dass im ersteren Falle, — indem das Bittersalz durch das Alkali zersetzt wird, unter Abscheidung unlöslicher Magnesiaverbindungen, welche auf den Farbstoff keine Einwirkung ausüben — die Wirkung der alkalischen Stoffe in

der Walke durch das Bittersalz paralysirt, also eine Veränderung der Farbe durch das Alkali verhindert wird. —

Von allen Wollenfärbern wird übereinstimmend berichtet, dass beim Färben mit Methyl- und Dahliaviolet ein Zusatz von schwefliger Säure sehr vortheilhaft sei. Die Farben werden dadurch nicht nur lebhafter, sondern sollen auch bedeutend weniger abschmutzen, als wenn man keine schweflige Säure anwendet. Ob hier eine theilweise Reduktion des methylirten Rosanilins in Leukanilin und eine spätere Umwandlung des letzteren in ersteres durch Oxydation stattfindet, ist bisher nicht entschieden, jedoch sehr wahrscheinlich.

Blau.

Zum Blaufärben der Wolle bereitet man sich eine Lösung von Anilinblau im Spiritus in der Art, dass man 500 Gramm Anilinblau in ein Blechgefäss bringt und dasselbe mit 15 bis 20 Ko. Alkohol von 90 bis 95% Tr. übergiesst. Man digerirt im Wasserbade so lange bis die Lösung eine vollständige geworden ist. Gewöhnlich benöthigt man 10 bis 15 Minuten zum vollständigen Lösen, verhütet dabei das unnöthige Sieden. Am besten eignet sich zum Auflösen ein kleiner Destillirapparat mit einem Kühler.

Zum Auflösen von Bleu de lumiére (Blau ohne röthlichen Stich) wendet man auf 500 Gramm Farbenpulver, 30 bis 35 Ko. Alkohol von 90% Tralles und 500 Gramm Schwefelsäure von 66° B. an.

Im Allgemeinen verwendet man denselben Sud, wie bei Dahlia angeführt, nur setzt man eine gewisse Menge Schwefelsäure zu: auf 8 Pack Weft etwa 3 Ko. bis 4 Ko. concentrirte Schwefelsäure. Bei Nachtblau nimmt man indess weniger Säure, weil dadurch die Klarheit der Nüance leiden würde. Es wird die ganze Menge des Suds zugesetzt und etwa der dritte Theil der Farbstofflösung, die verwendet werden soll. Nachher lässt man kochen, schäumt ab und färbt kochend aus. Nach 15 Minuten wird gestürzt, dann ein Theil der zurückgesetzten Farbelösung zugesetzt, 20 Minuten durchgenommen, und wieder gestürzt. Hierauf der Rest der Farbelösung zuge-

setzt, 25 Minuten gekocht, herausgenommen, und schliesslich zum Ausgleich noch $^1/_2$ Stunde gekühlt.

Das Färben mit Bleu de lumière geschieht auf zwei verschiedene Arten, indem man entweder die Wolle vorher anbeizt und später auf frischem Bade ausfärbt, oder aber zugleich Beizmittel und Farbstoff in das Färbebad bringt.

Bei der ersteren Art kocht man die Waare eine halbe Stunde lang, für je 5 Ko. Garn, mit folgender Beize: 250 Gramm festes Doppelt-Chlorzinn, 500 Gramm Alaun und 250 Gramm krystallisirten Weinstein. Man muss vorsichtig kochen, da das Garn sonst sehr leidet. Man lässt das Garn nach dem Beizen über Nacht liegen, spült und färbt dann auf frischem Bade aus. Man treibt das Auffärbebad mit Alaun aus und giebt 1 Ko. bis 1,500 Ko. Schwefelsäure und Farbstofflösung nach Bedürfniss hinein. Da das Blau ebenso wie das Violet leicht ungleichmässig wird, so muss das Garn beim Färben stets gut umgezogen werden. — Wenn man die Hitze bis zum Kochen treibt, so wird die Nüance gleichmässiger und schöner. — Um eine grünlich blaue Nüance zu erhalten, muss man kochen lassen und Schwefelsäure zugeben.

Soll Wollengarn ohne vorhergegangenes Beizen mit Anilinblau gefärbt werden, so giebt man in einen Zinnkessel mit Wasser, nach vorherigem Austreiben mit etwas festem Chlorzinn, auf je 5 Ko. Garn: 500 Gramm Alaun, 250 Gramm Chlorzinn, 500 Gramm Weinsteinpräparat und 750 Gramm bis 1 Ko. Schwefelsäure und nach Bedürfniss Farbstofflösung. Man lässt bei beständigem Ziehen des Garns kochen und giebt, im Falle dasselbe nicht egal sein sollte, mehr Beize nach. Da das Anilinblau gleich dem Anilinviolet etwas abfärbt, so bringt man die Waare nach dem Färben (nachdem sie zuvor tüchtig gespült worden ist) in ein schwaches Seifen- oder Kleienbad. Dadurch wird die Wolle wenig oder gar nicht abfärbend.

Das Färben mit wasserlöslichem Anilinblau ist nach Lachmann und Breuninger folgendermaassen zu bewerkstelligen: Das wasserlösliche Blau fällt, da es vollständig in der sauren Flotte aufgelöst ist, sofort auf die Wolle; ein gleichförmiges Durchdringen der Wollpartikelchen mit der Farbstofflösung ist

nicht möglich, da die Farbe auf ihrem Wege an den zunächst liegenden Theilen der Faser abgesetzt wird, ehe sie zu den weniger zugänglichen Partien gelangt. Die Folge ist Unegalität. — Wenn es nun eine Methode gäbe, welche den Farbstoff des wasserlöslichen Blaus, wie den des spritlöslichen langsam aufgehen liesse, so sollte man denken, dass ebenfalls Egalität zu erzielen wäre. Diese Schlussfolgerung hat sich bestätigt. —

Bekanntlich ist das wasserlösliche Salz ein anilinblauschwefelsaures Salz. Das neutrale anilinblauschwefelsaure Salz ist aber nicht rein blau gefärbt, sondern erhält diese Farbe erst dann, wenn durch Zusatz einer stärkeren Säure die Basis dieses Salzes weggenommen wurde und eine Anilinblauschwefelsäure sich abgeschieden hatte. Die neutrale, nicht mit Säure versetzte Lösung des Bleu soluble hat nun die Eigenschaft, langsam und deshalb ganz egal auf die Wolle aufzugehen; Wolle, in solche Lösung getaucht, braucht längere Zeit, um sich mit demselben zu verbinden. Da das neutrale Salz aber nicht blau ist, sondern einen lichtgrauen Ton besitzt, so ist dann natürlich die Wolle auch lichtgrau gefärbt. Taucht man jedoch die so gefärbte Wolle nun in ein saures Bad, so zeigt sich dieselbe wie mit einem Zauberschlag auf einmal blau gefärbt und zwar, weil das Auffärben des neutralen Farbstoffes langsam geschah, ganz egal, und was die Dunkelheit des Tons betrifft, so ist selbe entsprechend der Zeitdauer der Einwirkung der neutralen Flotte.

Will man diese Methode in der Praxis verwenden, so sind zwei Gefässe erforderlich. In dem einen ist eine ziemlich concentrirte neutrale Auflösung von wasserlöslichem Anilinblau befindlich; es ist gut, dieselbe immer stark zu halten, damit die Dauer der Einwirkung, um den gewünschten Ton zu erreichen, verkürzt wird. Man löst zu diesem Behufe wenigstens 500 Gramm auf 250 Ko. reines Wasser auf, rührt in dem ganz säurefreien Wasser, das nicht kochend, sondern blos warm zu sein braucht, um und lässt nun die Wolle eintauchen. Bei einiger Uebung ist man bald im Klaren über den Zeitpunkt bis zu welchem die Einwirkung stattzufinden hat; eine kleine Probe, in heisses saures Wasser getaucht, belehrt alsbald hierüber. Ist derselbe erreicht, so lässt man die Wolle über der

neutralen Flotte etwas abtropfen, um davon, da sie noch bedeutenden Farbstoff hält, nichts zu verlieren, und bringt sie dann in das Gefäss, welches kochend-saure Flotte enthält. Ein kurzes Kochen, und die Arbeit des Färbens ist ohne irgend welche Mängel fertig. Entspricht die Nüance des wasserlöslichen Blaues nicht dem gewünschten Muster, will man z. B. röthlich nüanciren, so lässt man die Einwirkung der ersten Flotte nicht bis zur verlangten Dunkelheit des Tones währen, sondern färbt etwas lichter und nüancirt in der zweiten sauren Flotte mit dem entsprechenden spirituslöslichen Rothstichblau aus. Es ist hier zu bemerken, dass viele Färbereien nach dieser Methode arbeiten. Freilich ist die Anwendung von zwei Kesseln störend, da, wie aus dem Obigen hervorgeht, ein Kessel nicht ausreicht. Wer sich jedoch einmal darauf eingerichtet hat, soll gut mit diesem Blau zurecht kommen. Die Verarbeitung des spirituslöslichen Blau ist nebenbei allerdings immer noch von Nöthen und der Färber arbeitet gerne mit so wenig Farbstoffen wie irgend möglich. —

Das Nicholsonblau löst man in 10 bis 15 Theilen Wasser kochend auf, wenn man solches verwenden will, dann setzt man noch 70 Theile Wasser zu. Es ist sehr gut, wenn die Farbelösung, bevor sie in's Bad kommt, vollständig gelöst und sehr verdünnt ist. Das Färben ist ganz so, wie vordem angegeben worden ist. Zu bemerken ist noch, dass das Färbebad ohne Unterbrechung unterhalten werden soll. Die mit Nicholsonblau erzeugten Farbentöne übertreffen an Schönheit und Feuer der Nüance, sowie an Solidität der Farbe alles Dagewesene. Wolle damit gefärbt reibt nicht ab. Auf der anderen Seite ist allerdings das Färben auf 2 Kesseln unangenehm und das Nüanciren schwer. Hierzu wird man am Besten eine Lösung von spirituslöslichem Blau nehmen und diese dem zweiten, dem sauren Bade nach Bedarf zusetzen.

Doch der Uebelstand, dass die mit Nicholson- oder Alkaliblau auf Wolle erzeugte Farbe in der Walke wieder zurücktritt, hat bisher der Einführung dieses Farbstoffes im Wege gestanden. Brauss fand ein einfaches Verfahren, welches diesen Uebelstand behebt, und zwar geschieht dies durch Zusatz von etwas

Zinkvitriol zu dem zweiten sauren Bade; im Uebrigen wird wie früher gearbeitet. Wendet man chemisch reinen Zinkvitriol an, so erzielt man dieselbe schöne Nüance wie ohne diesen Zusatz. Auch bei anderen Anilinfarben wird durch einen Zusatz von Zinkvitriol zum Bade die Haltbarkeit bedeutend erhöht. — Ueber das Nicholsonblau wird im „Wollengewerbe" folgende Mittheilung gemacht: Das Nicholson- oder Alkaliblau unterscheidet sich von allen anderen Anilinfarben dadurch, dass es nicht wie Magenta, Anilinviolet u. s. w. das lösbare Salz einer Basis ist, welche sich im Wasser nicht auflösen lässt und doch fähig ist, in Vereinigung mit Säuren gefärbte und unauflösbare Salze zu bilden. Die Basis ist an und für sich farblos oder doch sehr blass. Um eine Farbe zu erhalten, muss die Basis, nachdem sie bereits auf der Faser fixirt ist, erst noch mit einer Säure vereinigt werden. Dieses geschieht dadurch, dass man die gefärbte Wolle durch ein Bad von Säure passiren lässt. Auf 5 Ko. Wolle gehört eine sehr schwache Auflösung, die man zubereitet durch Aufkochen von 29,23 Gramm bis 43,84 Gramm der Farbe in reinem Wasser, worauf dann ein Färbebad so warm zubereitet wird, dass man eine Hand hineintauchen kann, in welchem dann noch 43,84 Gramm bis 58,46 Gramm von Borax aufgelöst werden müssen. Oder kann man auch statt dessen eine ähnliche Menge von Pottasche oder Soda zugeben. Der Borax dient dazu, irgend eine Spur von Säure zu neutralisiren, welche sich im Wasser oder in der zu färbenden Wolle befindet (auch um die Einwirkung verschiedener Unreinigkeiten, die in der Farbe anwesend sein mögen, aufzuarbeiten). Die Lösung des Nicholsonblau kommt dann, vorerst sorgsam filtrirt, dazu. Dann werden die Zeuge, nachdem sie vorerst mit Wasser gesättigt sind, hineingethan und in beständiger Bewegung erhalten, während die Temperatur des Bades allmählig bis zum Kochen gesteigert wird. Sie werden dann herausgenommen und gut in lauwarmem Wasser ausgearbeitet, wonach sie ein Säurebad passiren, das auf 5 Ko. Wolle 292 Gramm Schwefelsäure enthalten muss. Hier werden sie wieder durchgearbeitet, bis die Farbe sich an ihnen vollkommen entwickelt hat. Das Nicholson-

oder Alkaliblau ist die dauerhafteste aller Anilinfarben, welche man bisher kennt.

Schrader erhitzt in einem Kessel oder einer Dampfkufe Wasser bis zur Handwärme, setzt für 200 Ko. Wasser 375 Gramm Schwefelsäure hinzu, welche mit 2 Ko. kaltem Wasser verdünnt ist, fügt hierauf zu dieser Flüssigkeit noch 125 Gramm flüssiges Anilinblau und bringt die gereinigten und genässten Zeuge hinein, die man bei steigender Hitze 20 bis 30 Minuten gelinde darin kochen lässt, worauf sie wieder herausgenommen, gespült, getrocknet und bedruckt werden.

Ein Blau von höchster Schönheit erzielt man durch Belebung (Avivirung) dieser Farbe folgendermaassen: die bereits mit Anilinblau gefärbten Zeuge bringt man in einen mit Wasser, dem einige Dekagramme Schwefelsäure zugesetzt wurden, gefüllten und erwärmten Kessel und lässt sie 15 bis 20 Minuten lang fortwährend darin herumarbeiten, nimmt sie dann heraus und spült sie. Die helleren oder dunkleren blauen Farben werden durch geringeren Anilinzusatz bewirkt.

Ein echtes Anilinschwarzblau für Wolle, Halbwolle und Baumwolle erhält man nach folgender Vorschrift: Um 50 Ko. Wolle, Garn oder gewebte Stoffe zu färben, löst man 500 Gramm bis 2 Ko. Anilinschwarzblau (aus der chemischen Fabrik von Dr. T. Schuchardt in Görlitz) durch Kochen in dem drei- bis vierfachen Gewicht Wasser, dem man $^1/_2$ % Schwefelsäure zugesetzt hat, oder man kann auch ein Gemisch aus gleichen Theilen Wasser und reiner Essigsäure von 10° Beck oder Grad Beaumé anwenden, und zwar nimmt man auf 500 Gramm Farbe 1 Ko. der verdünnten Essigsäure. Besser ist es, wenn man das Schwarzblau in reinem kochenden Wasser löst und hierauf die Essigsäure zusetzt. Das Wasser, in dem sich die zu färbenden Stoffe befinden, muss auf + 90° C. vorgewärmt sein. Man giebt von der klaren Lösung des Anilinblauschwarz soviel hinzu, bis die gewünschte Farbe hervorgebracht ist und lässt 1 bis 2 Stunden kochen. Zum Färben von Wolle und Tuch in Stücken ist es gut, nach dem Färbebad etwas Weinsteinpräparat (doppelt schwefelsaures Natron) auf 50 Ko. Wasser 4 Ko. bis 5 Ko. zuzusetzen. Baumwollengarn und halbwollene

Stoffe müssen zuvor mit Tanninlösung angebeizt werden. Diese Farbe zeigt sich unempfindlich gegen Luft, Sonne und Säuren, sie dürfte in den meisten Fällen den Indigo ersetzen.

Ein dem Küpenblau ganz ähnliches Blau erhält man durch das von Rudolf Knosp in Stuttgart entdeckte „Indulin“, wenn demselben etwas Gelbholz zugesetzt wird; ohne dieses letztere ist die Farbe etwas lebhaft. Aufgelöst wird das Indulin durch sorgfältiges Zerreiben mit etwas Wasser und dann Aufkochen mit 50 bis 100 Theilen siedendem Wasser. — Zum Färben macht man ein Bad mit Borax oder Soda schwach alkalisch, giebt Farbstofflösung hinzu und behandelt die Wolle unter dem Kochpunkt, bis eine herausgenommene Probe in kochendem, mit etwas Schwefelsäure angesäuertem Wasser die gewünschte Nüance zeigt. Alsdann nimmt man die ganze Partie Wolle aus dem Bade, lässt abtropfen, wäscht etwas aus und behandelt sie dann in einem mit Schwefelsäure und Chlorzinn dargestellten kochenden Wasserbade, in welchem die blaue Farbe sich rasch entwickelt. Nach einigem Kochen ist die Waare fertig. Dieses Blau hält die Walke und rustet nicht ab.

Beim Färben der Wolle mit Anilinblau ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass die Wolle, Garne oder Zeuge nicht mit schwefliger Säure gebleicht werden. Das Anilinblau ist dann zum Bläuen nicht zu empfehlen, da eine spirituöse Auflösung desselben mit viel Wasser verdünnt, eine mehr graue als blaue Farbe zeigt, daher auf wollenen Waaren keine schöne Farbe hervorruft.

Grün.

Bis vor nicht langer Zeit waren die mit grünen Anilinpräparaten erzielten Farben nicht der Art, dass sich der Färber damit beschäftigen durfte; sie fielen mehr oder weniger stumpf und olivenfarbig aus. Prächtige Farben liessen sich indessen durch Mischungen von Pikrinsäure mit verschiedenen blauen Anilinfarben darstellen und erhält man besonders durch das Anthracenblau ein prachtvolles Grün, welches man den gegenwärtig in Verwendung stehenden Anilingrünen als vollkommen

ebenbürtig zur Seite stellen darf. Die mit anilingrünen Präparaten hergestellten Farben gewinnen aber namentlich dadurch an Werth, dass sie bei künstlicher Beleuchtung noch schöner und intensiver als beim Tageslicht erscheinen. In den Laboratorien war das Anilingrün schon seit mehreren Jahren bekannt, jedoch in einer Form, welche für die praktische Anwendung untauglich war. Eines der ersten dieser Präparate war das „Emeraldin“, welches man dadurch erhält, dass man eine salzsaure Anilinlösung mit chlorsaurem Kali oder auch ein Anilinsalz mit Eisenchlorid behandelt. Emeraldin ist indessen in Wasser, sowie in Alkohol und Aether unlöslich.

Vor einigen Jahren erst gelang es, einen derartigen wasserlöslichen Farbstoff darzustellen, welcher zuerst flüssig, dann en pâte und jetzt im krystallinischen Zustande im Handel vorkommt. Die Methode der Darstellung von Aldehydgrün führte Uebelstände genug mit sich (man weiss jetzt dieselben genügend zu beseitigen), aber doch liegt in der Anwendung des unterschwefligsauren Natrons das Mittel, welches zur Befestigung des Anilingrün auf die animalische Faser der Wolle nothwendig ist, um ein lebhaftes und hauptsächlich gleichmässiges Grün auf der Wolle hervorzubringen. Es dauerte geraume Zeit, bis das Anilingrün, welches bereits bei seinem Auftreten für Seidenwaaren anwendbar war, in der Wollen- und Baumwollenfärberei Anwendung fand, und auch mit Recht, denn alle Präparate lieferten unegale Färbungen.

Das in seiner Art noch sehr unvollkommene Aldehydgrün wurde bald von dem Jodgrün und Methylgrün verdrängt. Die Bedeutung des letzteren nimmt von Tag zu Tag zu und zieht man es überall dem Jodgrün vor; die technische Behandlung in der Färberei ist indessen für beide gleich.

Anfänglich färbte man diese grünen Farben in einem mit Wasserglas alkalisch gemachten Bade, worauf die Waare gewaschen und die Farbe in einem zweiten mit Essigsäure gemachten Bade bei 60° C. entwickelt wurde. Geschah die letztere Operation nicht genügend rasch, so wurde die ganze Farbe von der Essigsäure abgezogen, von der Ungleichheit der Farbe nicht zu sprechen.

Später verfuhr man folgendermaassen: Das Jodgrün oder Methylgrün wird in Wasser gelöst und wenn keine klare Lösung resultirt, filtrirt. Indessen setzt man dem Wasser im Kessel etwas Salmiak oder Ammoniak zu, erhitzt bis zur Handwärme und bringt nun die Wolle hinein. Die Temperatur wird langsam erhöht und der Farbstoff allmählig zugesetzt; nach kurzem Kochen wird das Bad genügend abgekühlt und in einem stark sauergemachten Bade avivirt. Diese Methode, welche nun schon etwas mehr ausgebildet ist, erzielt jedoch ebenfalls keine nennenswerthen Resultate.

Chr. Lauth empfahl zum Färben von Wolle mit Anilingrün, den Wollstoff durch ein mit Salzsäure angesäuertes Bad von unterschwefligsaurem Natron zu ziehen, abzuspülen und dann einfach in eine Lösung von Anilingrün zu bringen. Die Wolle nimmt mit grosser Leichtigkeit den Farbstoff auf und erlangt einen schönen Farbenton, hat jedoch ein weiches schmieriges Anfühlen und ist ohne Elasticität. Diesem Nachtheil kann durch Zusatz einer gewissen Menge Alaun oder schwefelsaurem Zinnoxyd zu dem Natriumhyposulfit-Bad abgeholfen werden. Nach Lauth's Versuchen ist es der auf der Wolle abgesetzte Schwefel, welcher das Anilingrün fixirt; jedoch besitzt nicht jeder Schwefel diese Eigenschaft, sondern nur der elektropositive in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefel. Wolle, welche mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff getränkt ist, fixirt nach dem Trocknen kein Anilingrün, andererseits kann man die im Natriumhyposulfit-Bade präparirte Wolle mit Schwefelkohlenstoff vollständig von löslichem Schwefel befreien, ohne ihr das Vermögen zu entziehen, den Farbstoff zu fixiren.

Eine weitere Mittheilung von Lauth über das Färben der Wolle mit Methylgrün lautet wie folgt:

Vorerst muss die Wolle ungefähr ¼ Stunde mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, 3 Gramm auf 600 Gramm Wasser, ausgekocht, und dann, wenn die Wolle ganz von der Flüssigkeit durchdrungen ist, ein Zusatz von 2 Gramm Schwefelsäure gegeben werden. Das Bad muss nach dem Herausnehmen der Wolle ganz klar sein, und versteht es sich

von selbst, dass das anzuwendende Gefäss für diese Präparation nicht aus Kupfer, Eisen oder Blei sein dürfe. Wird die Lösung des unterschwefligsauren Natrons zu stark genommen, so verliert die Wolle an Griff, sie fühlt sich eigenthümlich weich an, geht ein und gleichzeitig schadet der Ueberschuss des Schwefels der resultirenden Nüance; das Grün erscheint nachher ebenso matt, wie wenn man zu wenig Schwefel auf der Wolle fixirt hat. Nach dieser Operation wird gewaschen, und die Wolle ist zum Färben oder Bedrucken fertig. Zu bemerken ist nur noch, dass eine vollkommen reine Wolle vorausgesetzt ist; die geringste Spur einer Metallverbindung würde ein Schwärzen derselben verursachen, und müsste eine so verunreinigte Wolle vor der eigentlichen Präparation mit schwacher Salzsäure behandelt werden.

Das Färben geschieht ohne weiteren Zusatz mit einer wässerigen Lösung des Methylgrüns, wenn man ein bläuliches Grün zu erhalten wünscht; handelt es sich aber um eine gelbere Nüance, so wird zuerst Pikrinsäure aufgesetzt, und dann empfiehlt es sich, um eine saure Reaktion des Farbebades zu erzielen, demselben einen Zusatz von essigsaurem Zink zu geben, auf 600 Gramm Wasser 0,07 Gramm Pikrinsäure und 0,6 Gramm essigsaures Zink. Nach dem Gelbfärben wird derselben Flotte etwas essigsaures Natron zugefügt und hernach mit 0,2 Gramm krystallisirtem Methylgrün ausgefärbt.

Je nach dem Verhältniss, in welchem man die beiden essigsauren Salze anwendet, hat es der Färber in der Gewalt, aus derselben Flotte bald gelbliche, bald bläuliche Nüancen zu färben.

Nach Victor Soclèt's Mittheilungen verfährt man momentan in folgender Weise: Vor dem eigentlichen Färben resp. Beizen muss die Wolle in ein schwaches Bad von Chlorwasserstoffsäure genommen werden, um die in den Waaren möglicherweise aus der Spinnerei und Weberei anhaftenden Metalltheilchen zu entfernen, vernachlässigt man diese Vorsicht, so erhält man eine mehr oder weniger bräunliche Nüance, da das Beizbad in Berührung mit den Metallverbindungen meist dunkel gefärbte geschwefelte Salze bildet. Die so vor-

gereinigte Wolle kommt aus diesem Bade in ein auf 50° bis 60° C. heisses Bad von unterschwefligsaurem Natron, das eine entsprechende geringe Menge einer beliebigen Säure und schwefelsauren Zinnoxyds oder Alaun enthält. Nach dem Beizen wird in reinem kalten Wasser gewaschen und auf frischem Bad mit dem betreffenden Farbstoff ausgefärbt. Die Berührung mit metallischen Körpern ist, wie es sich von selbst versteht, strenge zu vermeiden und müssen daher für die Bäder Holzkufen angewendet werden, das Dampfrohr muss von Glas oder Kautschuk sein. Will man das Grün mehr gelb haben, so giebt man dem Bade entsprechend Pikrinsäure zu, jedoch muss hierbei ein Salz angewendet werden, welches gestattet, dass die Pikrinsäure sich an der Wollfaser befestigt; da dieser Farbstoff in Gegenwart von freier Säure sich mit der Wolle nicht verbinden kann, anderentheils das Grün ohne Anwesenheit von Säuren ebenfalls nicht hergestellt werden kann, so galt es hier eine kleine Schwierigkeit zu besiegen. Essigsaures Zinnoxyd ermöglicht die Anwendung der Pikrinsäure; die Gegenwart dieses Salzes genügt zur leichteren Zersetzung der Säure, damit das gelbe Pigment der Pikrinsäure sich an der Wollfaser befestigt, ohne indessen der eigentlichen grünen Farbe Abbruch zu thun oder irgendwie auf dieselbe Einfluss zu haben. Will sich das Grün nicht lebhaft genug entwickeln, so genügt ein kleiner Zusatz von essigsaurem Natron; der Färber kann damit und mit der Pikrinsäure die verschiedensten blauen und gelben Nüancen nach seinem Belieben darstellen; durch stete Benutzung des wirklichen Färbebades können wesentliche Ersparnisse gemacht werden.

Das nach dem eben beschriebenen Verfahren hergestellte Grün befestigt sich mit grosser Leichtigkeit und Gleichmässigkeit auch selbst auf Geweben von gemischten Stoffen, wie Wolle und Baumwolle; es genügt, wenn man die Waare nach dem Beizbade der Wolle in eine Sumachabkochung, besser jedoch Tanninlösung, bringt und dort 1 bis 2 Stunden liegen lässt. Die weitere Behandlung bleibt dieselbe; die Temperatur muss bei Beginn der Arbeit möglichst niedrig sein.

Th. Peters meint die Uebelstände, welche sich beim

Färben mit Jodgrün auf Wollgarn, glatten Wollstoffen, Halbwolle herausstellen, durch folgendes Verfahren beseitigen zu können und Vortheile gefunden zu haben, welche eine lebhafte Verwendung dieses prächtig färbenden Produktes in der Wollfärberei zulassen. Die Vortheile sind nach Th. Peters folgende:

1) Die Wolle und Halbwolle kann in kurzer Zeit in den reinsten Nüancen gefärbt werden;
2) erzielt man hintereinander gleichmässige Nüancen;
3) wird aller Farbstoff ausgenutzt;
4) werden die Herstellungskosten dadurch bedeutend gemindert und schliessen sich diese vorläufig denen des Aldehydgrüns an; gegen letzteres hat das Jodgrün;
5) den Vorzug grösserer Reinheit und Haltbarkeit der Nüancen;
6) können die gelblichsten und bläulichsten Nüancen in Nachtgrün leicht erzeugt werden, wodurch eine bedeutende Reihe schöner Modenüancen erschlossen wird.

α) Imprägnationsbad (75—80° C. Temperatur) für *bläuliche Nüancen* 25 Ko. flüssiges Jodgrün, 75 Liter Wasser für Wollweberei, für *gelbliche Nüancen* 25 Gramm Pikrinsäure.

Für *bläuliche Grüns* lässt man die Pikrinsäure ganz weg oder reducirt das Quantum; für *gelblichere Grüns* hingegen ist ein grösserer Zusatz von Pikrinsäure nöthig. Das Imprägnationsbad mit obigen Materialien wird kochend gemacht und darin 5 Ko. gut gewaschenes Wollengarn, Thibet, Lasting oder entsprechend gut schmackirte Orleans während 1/4 bis 1/2 Stunde gut manipulirt, das Ganze gut abtropfen gelassen und alsdann die noch darin befindliche Flüssigkeit (Peters nennt sie Imprägnationsflüssigkeit) durch Ausringen oder Ausschleudern entfernt und diese, da sie quantitativ noch 50 % Farbstoff enthält, wieder zum Imprägniren verwendet. Dieses imprägnirte Garn, Gewebe etc. wird nun in einem heissen Bad, genannt

β) Grünerzeugungsbad (50 bis 70° C. Temperatur), bestehend aus 100 Liter Wasser, 250 Gramm Schwefelsäure, 125 Gramm Zinnchlorid, lau bis heiss, je nach dem Stoff,

durchgezogen und nach 3- bis 4maligem Umziehen das Garn etc. abtropfen gelassen; wenn es geht ebenfalls ausgeschleudert und die ausgeschleuderte Flüssigkeit wiederum zum Grünerzeugungsbad gegossen. Das Garn etc. muss aus dem Imprägnationsbade nur schwach grünlich gefärbt herauskommen, nimmt aber im Grünerzeugungsbad sofort die Nüancen an, die nach obigen Verhältnissen dem nebenbefindlichen Muster entspricht. Dunklere Nüancen entstehen durch längere Imprägnation oder Anwendung grösserer Mengen flüssigen Jodgrüns zum Imprägnationsbade und so umgekehrt hellere; letztere kann man auch am schönsten erhalten, nachdem dunklere und hellere Nüancen erzeugt worden sind. Das Princip ist das Gleiche wie bei den meisten hellen Nüancen, die grosse Reinheit erhalten sollen. Das Nüanciren geschieht durch Abmustern aus dem Imprägnationsbade. Nachdem die erste Partie 5 Ko. Wolle gefärbt (wie ebenso 25 Ko. in dem gewöhnlichen Färbebottich proportional in Arbeit genommen werden können), setzt man zum Imprägnationsbade 12½ Ko. flüssiges Jodgrün, für Wollfärberei 8 Gramm krystallisirte Pikrinsäure; darin werden, wie oben wiederum 5 Ko. Garn etc. manipulirt und nach dem Entfeuchten im Grünerzeugungsbad, welchen man nochmals 125 Gramm englische Schwefelsäure und 62½ Gramm flüssiges Zinnchlorid zugesetzt hat, wird die zweite Vollendung der Nüance erzielt. Die dritte Partie färbt man wie die zweite und zwar 1) das Imprägnationsbad der zweiten Partie. Dazu 12½ Ko. Jodgrün und 8 Gramm krystallisirte Pikrinsäure, und ebenso setzt man dem Grünerzeugungsbade der zweiten Partie 62½ Gramm flüssiges Zinnchlorid und 125 Gramm englische Schwefelsäure hinzu und färbt das Garn etc. durch 3- bis 4maliges schnelles Manipuliren. Um nun den durch das Grünerzeugungsbad frei gewordenen, in diesem befindlichen Farbstoffe, welcher nicht auf der Wolle etc. nach der Imprägnation fixirt wurde, wieder zu verwerthen, wird dieser zum Verdünnen des flüssigen Jodgrüns des Imprägnationsbades verwendet und somit ist der Turnus hergestellt, welcher gestattet, nachdem bei regelmässiger Färberei auch das Imprägnationsbad durch neue Partien erschöpft ist, nicht nur sämmt-

lichen Farbstoff des Jodgrüns zu fixiren, sondern auch dadurch die billigere Herstellung der jodgrünen Nüancen auf Wolle, Orleans etc. zu erzielen. Um aber auch mit dem in Teigform (en pâte) vorkommenden Jodgrün die Farbenmanipulationen vornehmen zu können, verdünnt man 10 Theile Jodgrün in Teig mit 200 Theilen Wasser, hat aber nur einen sehr geringen oder gar keinen Zusatz von Pikrinsäure nöthig; ferner setzt man etwas englische Schwefelsäure oder Essigsäure hinzu, verdünnt davon 50 Theile mit 150 Theilen Wasser, fügt 1 Theil Salmiakgeist hinzu, filtrirt und verwendet diese Flüssigkeit als Imprägnationsflüssigkeit.

Kalle macht zu vorstehender Vorschrift folgende Bemerkung: Wenn der Arbeiter nicht genau operirt, löst sich das Grün nicht vollständig in saurem Wasser und es entsteht dadurch ein Farbstoffverlust; man ist genöthigt zu filtriren, was eine unangenehme Operation ist. Das Filtriren des Färbebades ist nicht nöthig, wenn man die filtrirte Lösung zum Färbebade nimmt, und erzielt man die schönsten und reinsten Nüancen, wie dies im Grossen konstatirt wurde. Die Lösung von etwa 12½ Ko. wurde nach und nach in folgenden Proportionen vorgenommen: 2½ Ko. Jodgrün in Teig mit 5 Ko. kaltem Wasser zerrührt, mit 250 Gramm englischer Schwefelsäure gelöst und unter Umrühren noch 45 Liter kaltes Wasser hinzugefügt; ferner mit 1½ Ko. Salmiakgeist von 0,920 spec. Gewicht alkalisch gemacht und durch ein wollenes Tuch filtrirt, giebt ca. 50 Ko. Jodgrün, flüssig für Wolle und repräsentirt die Lösung, mit welcher Peters die Proportionen des Imprägnations- und Grünerzeugungsbades angegeben hat. Die Rückstände nach dem Filtriren wurden bei der zweiten Lösung sofort verwendet, so dass also schliesslich noch eine Lösung vom Rückstande gemacht werden konnte. Was die von Kalle angegebene Lösungsart anbelangt, nach welcher Jodgrün in 1 bis 2 Theilen kaltem Wasser gelöst, verdünnt und mit 6 bis 8 Theilen Spiritus gelöst wird, so giebt dieses eine vollständigere Lösung, die, wie richtig bemerkt wurde, allerdings ein sehr sorgfältig bereitetes Produkt von Jodgrünteig voraussetzt. Es könnten nur die Mehrauslagen für Spiritus in Betracht kommen, doch wird dagegen

sich Jeder seine Calculation machen, der grössere Mengen verfärbt. Das Filtriren dürfte dabei noch zu empfehlen sein, um etwaigen Ausscheidungen von Farbstoff an Stellen, wohin sie nicht gewünscht werden, auszuweichen. Diese Lösung soll nun nach der Mittheilung dem Imprägnationsbade zugesetzt werden, welches auf 1 Ko. Jodgrünteig 1 Ko. Wasserglaslösung von 30 % enthalten soll, und alsdann wird weiter im Grünerzeugungsbade, wie früher angegeben, manipulirt. Die auf diese Weise dargestellten Nüancen sind rein mit bläulichgrünlichem Stich wegen der energischen Reaktion des Alkali des Wasserglases, die beim Imprägniren mehr Pikrinsäure zurückhält. Th. Peters hat nun gefunden, dass Ammoniak in einem geringen Ueberschuss die besten Imprägnationen gab, die dann die reinsten und gleichförmigsten Nüancen lieferten. Ebenso vortheilhaft ist, das Grünerzeugungsbad durch Sättigen mit Ammoniak in das Imprägnationsbad umzuwandeln, sobald sich viel Farbstoff angesammelt hat. — Noch sattere Nüancen erhält man beim Färben, wenn man folgende Jodgrünlösung dazu benutzt: 2½ Ko. Jodgrün in Teig, gerührt mit 5 Liter kaltem Wasser, dazu 10 Liter Spiritus und 1 Ko. 250 Gramm Salmiakgeist von 0,920 spec. Gewicht. Das Gemisch ist der Vorsicht wegen zu filtriren. Man färbt nun auf die früher angegebene Weise, wozu man das Imprägnationsbad und Grünerzeugungsbad benutzt. Anstatt dort angegebener 25 Ko. Jodgrün flüssig, für Wolle, nimmt man von der Jodgrünteiglösung nur 8 bis 9 Ko. proportional und imprägnirt bei 75 bis 80° C. kürzere oder längere Zeit, je nachdem man hellere oder dunklere Nüancen zu färben wünscht, geht dann bei 50 bis 56° C. ins Grünerzeugungsbad und bleibt mit Waare oder Garn so lange darin, bis das geübte Auge beim Umziehen keine Unegalitäten mehr entdeckt. Alsdann wird gespült, aufgerahmt und bei 50 bis 56° C. über den Calander passiren gelassen; dies giebt das beste Endresultat dieses Färbeprocesses. Bezüglich der Appretur — wenn diese mit gemischten oder einfärbigen Waaren vorgenommen wird — ist jedenfalls niedrige Temperatur einzuhalten.

Jodgrün auf Alpacca färbt man einfach, indem man mit

Galläpfelabkochung oder Tanninlösung gallirt, und zwar kalt. Darauf bringt man in ein Bad aus Jodgrün, welchem man ein wenig Ammoniak hinzusetzt und behandelt hierin kalt, dann lauwarm, bis die Nüance nach Wunsch ist; endlich macht man sich ein lauwarmes Bad aus Wasser mit wenig Schwefelsäure, so dass es nur stark sauer schmeckt und bringt die Waare aus dem Jodgrün sofort hier hinein. Die Farbe avivirt sich dann sehr gut. Ist das Jodgrün zu bläulich ausgefallen, so setzt man dem letzten Bade etwas Pikrinsäure hinzu und erhält dann jede gewünschte Nüance von Gelb. Nach F. Springmühl wird der Stoff zunächst in einem Bade von Jodgrün (auf 5 Ko. Stoff ungefähr 125 Gramm en poudre), Salmiakgeist (etwa 125 Gramm), etwas Schwefelsäure und 125 Gramm Natron-Wasserglas, kurze Zeit bewegt, durch eine heisse Tanninlösung gezogen, in das vorige Bad zurückgebracht und darauf in einem ziemlich starken essigsauren Bade avivirt. Da das im Handel vorkommende Jodgrün an Güte sehr verschieden ist, so können die anzuwendenden Mengen nicht genauer angegeben werden, richten sich auch nach der zu erzielenden Nüance. Statt Ammoniak kann man auch mit Natronlauge, Chlorkalk, überhaupt mit jeder alkalischen Flüssigkeit Jodgrün auf Wolle befestigen, doch eignet sich nach den neuesten Erfahrungen Ammoniak am besten dazu.

Nach einem anderen Vorschlage bringt man die vorher gut gereinigte Wolle in ein Bad aus reinem weichen Wasser, dem etwas Salmiakgeist zugesetzt ist, giebt allmälig Farbelösung dazu und erwärmt langsam und gleichmässig, bis etwa 62° C., hebt die nach der Ausfärbung schmutzig-grünlich erscheinende Waare heraus, lässt abtropfen, spült leicht und avivirt nun in einem zweiten Bade, welches aus mit Essigsäure angesäuertem Wasser besteht. Dieses zweite Bad stellen einige Färber noch aus Schwefelsäure und etwas Chlorzinn bei etwa 85 bis 90° C. Erwärmung an; es hat sich aber herausgestellt, dass die mit ersterem einfachen Verfahren erlangten Resultate durchaus in nichts nachstehen. Nach dieser Operation wird gut gespült und getrocknet. Nüancirt wird

mit Pikrinsäure; ganz dunkle Nüancen werden behufs Besserung des Farbstoffes vorher grundirt.

Beim Färben der Wolle mit Aldehydgrün muss man ebenfalls auf zwei Kesseln arbeiten. Zunächst wird die Wolle mit Silicat oder mit Chlorzinn vorgesotten, gespült und auf einem zweiten Kessel, dem von der Grünflüssigkeit zugesetzt worden ist, bei 50° bis 70° C. ausgefärbt.

Als oberster Grundsatz sei hier aufgestellt, dass man weder mit Jod noch mit Aldehydgrün jemals kochend färbt. Der Farbstoff verliert hierbei ganzbeträchtlich an Schönheit. Man hat das Aufkochen zwar fast überall ausgeführt; es liegt jedoch an der Hand, dass eine Flüssigkeit, welche das Kochen nicht verträgt, möglichst unter dem Siedepunkte herzustellen ist. Wird Jodgrün gekocht, so geht es allmälig wieder in Violet über.

Braun.

Zum Färben von Braun bedient man sich jetzt des sogenannten „Cannellebrauns", das statt der Holzfarben, mit geringer Mühe und ohne grosse Kosten, alle Nüancen des Braun ergiebt. Für sich giebt dasselbe auf Wolle, Baumwolle und Seide ein schönes und lebhaftes Holzbraun, welches man mit blauen, rothen und gelben Farbstoffen ganz beliebig nüanciren kann. Das Färben mit dieser Farbe geschieht für Wolle und Seide ganz ohne Beize. Man löst den Farbstoff in heissem Wasser auf, lässt die Lösung erkalten und filtrirt durch Flanell. Das Färben der Seide geschieht in lauwarmer mit dieser Lösung versetzter Flotte, welche man passend mit Weinsäure ein wenig sauer macht. Durch Zusatz einer Lösung von Patent- oder Methylviolet oder von Indigocarmin kann man die Farbe dunkler machen und nüanciren. Das Färben der Wolle geschieht in kochender Flotte mit dem Farbstoff unter Zusatz von 250 Gramm schwefelsaurem Natron und 62,5 Gramm Schwefelsäure auf 5 Ko. Wolle. Auch hier kann man Patentviolet oder besser den wohlfeileren Indigocarmin zum Dunkelmachen und Nüanciren anwenden. Die

Baumwolle muss, wie für alle Anilinfarben, gebeizt werden, am besten mit Gerbsäure. Man schmackirt also die baumwollene Waare mit 1 Ko. 500 Gramm Schmack auf 5 Ko., oder beizt sie in einer Auflösung von 125 Gramm gutem Tannin. Nach dem Beizen wird gewöhnlich gut abgewunden und die Baumwolle auf ein kaltes Cannellebad gestellt.

Der im Handel unter dem Namen „Anilinbraun" oder „Havannabraun" vorkommende, gelblichweisse, teigförmige Farbstoff eignet sich ebenfalls gut zum Färben. Dieses Braun, mit Wasser angerührt und in ein klares + 62° bis 75° C. warmes Färbebad gegeben, erzeugt, wenn man Wolle in das Bad bringt, die unter dem Namen „Havanna" bekannte Farbe. Das Färbebad bleibt weisslich getrübt, fast wasserklar, während die Wollfaser sich färbt. Es ist hauptsächlich darauf zu sehen, dass die Flotte eine Temperatur zwischen + 62° bis 75° C. besitze, jedenfalls nicht übersteige. Eine Wärme von + 66° bis 69° soll am zweckmässigsten sein. Das Bad muss öfters sorgfältig umgerührt werden, um ein Streifigwerden zu vermeiden. Die fertig gefärbte Waare wird gut gespült, und durch ein kaltes, mit Schwefelsäure versetztes Wasserbad genommen. Wenn dies nicht geschieht, soll die Waare staubig und hart sein. Man kann diesen Farbstoff, der äusserst billig ist, nicht mit anderen Farbstoffen zum Färben verwenden, da seine Farbweise eine ganz eigenthümliche ist. Zum Nüanciren bedarf es daher eines frischen Bades.

Statt Orseille verwendet man in der Wollenfärberei in letzter Zeit Farbstoffe, welche in der Fabrikation des Fuchsins als Nebenprodukte gewonnen werden und unter dem Namen Cerise, Anilin-Orseille etc. in den Handel kommen. Während im Anfang die Rückstände von der Fuchsinfabrikation häufig genug ohne jede weitere Reinigung als Cerise vorkamen, hat man sich in neuerer Zeit bemüht, dieses durch unlösliche Stoffe bedeutend verunreinigte Farbmaterial durch Reinigung zu verbessern und so einen reinen Farbstoff zu liefern, welcher mit Vortheil auch für feinere Farben Anwendung finden kann. Das Grenade ist ein solcher Farbstoff,

welcher ein reines Granatbraun darstellt. Derselbe zeigt nicht den schmutzig bläulich-rothen Ton der unter dem Namen Cerise etc. im Handel vorkommenden als Ersatz der Orseille benutzten Farbstoffe; er giebt vielmehr, für sich gefärbt, ein wirkliches Granatbraun, das durch Verbindung mit Indigocarmin, Pikrinsäure, Curcuma und ähnlichen Farbstoffen leicht zu jeder Nüance des Braun verwendet werden kann und den Farben eine Lebhaftigkeit verleiht, welche man bei den mit wirklicher Orseille hergestellten vergebens sucht. Der Farbstoff ist im Wasser vollkommen löslich und besitzt eine der des Fuchsins annähernd gleiche Ausgiebigkeit. Er unterscheidet sich schon dadurch wesentlich von dem Cerise, welches immer einen erheblichen Lösungsrückstand zeigte. Dabei ist der Farbstoff mit Leichtigkeit auf Wolle, Baumwolle und Seide, auch Leder, Holz etc. zu fixiren, für Wolle genügt die Anwendung von Weinsteinpräparat; für Baumwolle macht sich nur eine Schmackirung oder Vorbereitung mit Stärke nöthig, während man bei Seide gar keines Beizmittels oder Zusatzes bedarf.

Schwarz.

Ueber das Färben, oder richtiger den Weg, Anilinschwarz auf der Faser direkt zu erzeugen, haben wir schon früher (Seite 211) berichtet; doch wollen wir hier noch einiges, das Färben der Wolle und Seide Angehende, anführen.

Brown gebraucht zum Färben mit Anilinschwarz geschlossene Kessel, die ziemlich hoch erhitzt werden und in denen das Material der Einwirkung der chemischen Agentien unterworfen werden kann. Die Kessel sind rotirende Cylinder, die sich um ihre Axe drehen und dabei in warmes Wasser tauchen, welches durch einen Dampfstrahl erhitzt wird. Zumeist für solche Farben ist dies Verfahren vorzüglich, welche sich erst durch Oxydation und Hängen in der Luft entwickeln. Diese Entwickelung ist in dem vorliegenden Verfahren sehr beschleunigt.

Zum Färben der Garne mit Anilinschwarz kann das

gewöhnliche Verfahren nicht angewendet werden, da die Luft in den Oxydirkammern nicht die ganzen Garnstränge durchdringen kann und letztere daher im Inneren keine Farbe annehmen. Ch. Lauth hat daher versucht, auf die Faser zuerst ein unlösliches Oxydationsmittel zu fixiren, und dann das Garn durch ein Anilinbad zu ziehen. Mangansuperoxyd als Oxydationsmittel giebt gute Resultate, nur bietet das Fixiren auf die Faser einige technische Schwierigkeiten dar. Das Oxyd aus übermangansaurem Kali auf das Garn niederschlagen zu lassen, wäre zu kostspielig; das einzige praktische Verfahren beruht auf der Erzeugung des Hyperoxyd auf der Faser durch Oxydation des Manganoxydul. Die mit concentrirter Manganchlorürlösung getränkten Garne werden in ein concentrirtes Bad, aus kaustischem Natron bereitet, gebracht, dann gewaschen und auf passende Weise (Chlorkalklösung) oxydirt. — Die einzige Schwierigkeit, welche das Verfahren darbietet, und welche zu überwinden noch nicht gelungen ist, liegt in der Anwendung von kaustischem Natron, da dasselbe ziemlich concentrirt angewendet werden muss. Die Arbeiter verweigern nach sehr kurzer Zeit damit weiter zu arbeiten, da ihre Hände schrecklich angegriffen werden. —

Nach einem anderen, ebenfalls von Ch. Lauth herrührenden Vorschlage werden pflanzliche Faserstoffe wie Baumwolle, Leinen, Hanf, Holz etc. in einer concentrirten Lösung eines Mangansalzes gebeizt; nach dem Trocknen wird das Manganoxydul durch eine Passage durch ein Alkali frei gemacht und darauf durch Aussetzen an die Luft oder durch Passiren durch Chlorkalk in Manganoxyd oder Mangansuperoxyd übergeführt. Auch kann man durch Behandeln mit mangansaurem oder übermangansaurem Alkali auf den Stoffen Mangansuperoxyd erzeugen, überhaupt jedes Verfahren benutzen, durch welches höhere Oxydationsstufen des Mangans fixirt werden. Die mit Mangansuperoxyd bedeckten Stoffe werden gewaschen und dann in eine saure Anilinlösung gebracht, in der sie sich sofort schwarz färben; diese Lösung kann z. B. bestehen aus: 1 Liter Wasser, 50 Gramm Anilin und 100 Gramm Salzsäure. Das erzeugte Schwarz ist, wie stets bei Anwendung saurer Bäder dunkel

grünlich; in seiner vollen Intensität tritt es hervor, wenn man die Stoffe in Wasser oder besser in einer alkalischen Lösung oder in einem Seifenbade wäscht. Nach dem Waschen kann man zur Erhöhung der Intensität durch eine Lösung von doppelt chromsaurem Kali passiren. Für thierische Faserstoffe, wie Wolle, Seide, Haare, Federn, Leder, Elfenbein etc., ist das Verfahren das gleiche, nur sind beim Beizen vorzugsweise mangansaure und übermangansaure Salze anzuwenden; jeder der genannten Stoffe muss, wie bekannt, etwas verschieden behandelt werden, so Wolle bei höherer Temperatur als Seide, Leder und Federn mit weniger concentrirten Lösungen als Wolle und Seide etc. Beim Drucken ist die Beize aufzudrucken. Die Manganoxyde können auch durch andere sauerstoffreiche Metalloxyde oder Säuren ersetzt werden, die unlöslich sind und leicht zersetzt werden. —

Nach dem Monit. de la teinture (1870 p. 201) erzeugt man auf folgende Weise ein schönes Anilinschwarz auf Wolle: für je 1 Ko. Wolle stellt man sich eine Lösung her aus 20 Liter Wasser, 100 Gramm übermangansaurem Kali und 150 Gramm Bittersalz. Die Anwendung des Bittersalzes hat den Zweck, die Bildung von Aetzkali zu vermeiden. Mit der erwähnten Lösung imprägnirt man die Wolle, so dass sie gut davon durchzogen wird und lässt dann das Ganze so lange stehen, bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist oder nur noch eine gelbliche Farbe hat. Die Wolle bedeckt sich dabei mit braunem Manganoxyd und färbt sich dadurch dunkelbraun. Dieser Process geht leicht in der Kälte vor sich; aber die Auflösung von übermangansaurem Kali nimmt man lieber in der Wärme vor. Man drückt dann die Wolle aus und führt sie, ohne sie zu waschen, in folgendes Bad ein: 400 Gramm käufliches Anilinöl, 666,5 Gramm käufliche Salzsäure und 8 Liter Wasser. Man zieht die Wolle in dieser Lösung in der Kälte um; sie nimmt dabei unmittelbar eine dunkelgrüne, schwarz erscheinende Farbe an. Man presst die Wolle dann aus, wäscht sie in Wasser, welches ein wenig Soda enthält und bringt sie darauf in eine Auflösung von 10 Gramm zweifach chromsaurem Kali und 10 Liter Wasser. Die Farbe

wird dann dunkelschwarz. Man spült mit gewöhnlichem Wasser und trocknet.

Toluidin giebt unter dem Einfluss der Oxydationsmittel, welche Anilin in Schwarz verwandeln, eine violette Farbe und Naphtylanin eine braune.

Nach M. Reimann imprägnirt man die Wolle oder Seide mit einem Gemisch aus 500 Gramm Kupfervitriol, 250 Gramm chlorsaurem Kali oder Natron, 250 Gramm doppelt chromsaurem Kali und 5 Liter Wasser. Dabei wird die Mischung heiss angewendet. Man wäscht nun, obgleich diese Procedur nicht dringend geboten ist und färbt endlich in der Lösung irgend eines Anilinsalzes z. B. des schwefelsauren Anilins, aus, worauf die Waare nochmals in der oben beschriebenen Weise imprägnirt wird und wieder in die Anilinsalzflotte kommt. Man nimmt die Waare so oft wechselweise durch die beschriebenen Lösungen, bis das erzeugte Schwarz dunkel und voll genug erscheint.

Persoz fils beizt die Wolle oder Seide zunächst eine Stunde lang bei Siedehitze in einem Bade, welches pro Liter Wasser 5 Gramm doppelt chromsaures Kali, 3 Gramm Kupfervitriol und 2 Gramm Schwefelsäure enthält. Nach diesem ersten Bade wird die Wolle sorgfältig gewaschen und dann durch eine starke Lösung von oxalsaurem Anilin genommen, die 1 bis 2° B. stark ist. Hier färbt sich die Wolle etc. sofort schwarz; ist die gewünschte Nüance erreicht, so bringt man sie in ein mit Schwefelsäure angesäuertes Bad von Weinstein und wäscht sie darauf. Enthalten die Stoffe oder Garne vegetabilische Pflanzenstoffe, so wendet man statt des ersten Bades ein solches von chromsaurem Bleioxyd an und verfährt dann weiter wie angegeben. Zur Erzeugung des chromsauren Bleioxyds auf den Stoffen nimmt man dieselben am besten durch ein Bad von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd, dann durch ein solches von schwefelsaurem Natron, wäscht gut und nimmt darauf ein kaltes Bad, das pro Liter Wasser 5 bis 20 Gramm zweifach chromsaures Kali enthält.

Hommey hat mit vorstehendem von Persoz angegebenem Verfahren Versuche angestellt, jedoch keine entsprechen-

den Resultate erzielt. Hommey erhielt ein schönes Schwarz indem er den Stoff 20 bis 30 Minuten in das Anilinbad eintauchte, abquetschte und in einen geheitzten Raum brachte. Am anderen Morgen war ein schönes Dunkelgrün sichtbar, das in der Chrompassage gänzlich in Schwarz überging. Folgendes sind die angewendeten Verhältnisse:

1000	Gramm	Wasser,
80	„	chlorwasserstoffsaures Anilin,
40	„	chlorsaures Kali,
5	„	Chlorwasserstoffsäure und
0,1	„	vanadinsaures Ammoniak.

Eine solche Masse ergab ein tiefes Schwarz. Das so erhaltene Schwarz ist echt genug um der Wäsche und guter Reinigung zu widerstehen. Um das Schwarz gleichmässig zu erhalten, fand Hommey es angezeigt, den Stoff durch die Auflösung des chlorwasserstoffsauren Anilins und des chlorsauren Kalis in der Klotzmaschine zu passiren, damit die Flüssigkeit gut in die Faser eindringe und die Operation zu wiederholen, nachdem man dem vorher angewendeten Bade etwas Vanadinsalz hinzugesetzt hat. Dieses Schwarz wird besonders gute Dienste leisten, wo es sich um die Färbung von Geweben handelt, in denen Wolle mit irgend einem anderen Faserstoff gemischt ist. Da sich das Anilinschwarz auf Baumwolle leichter entwickelt als auf Wolle, so lassen sich auf gemischten Geweben mit leichter Mühe doppelte Effecte erzielen. Arbeitet man nämlich mit minder concentrirten Bädern, so nimmt in gemischten Geweben die Baumwolle eine dunkelgrüne, die Wolle dagegen eine schwach Resedafärbung an. Passirt man dann das Gewebe durch ein heisses Bad von chromsaurem Kali, so wird die Baumwolle lebhaft violettschwarz, die Wolle dagegen nimmt eine gelbbraune in Oliva hinüberspielende beliebte Färbung an.

Die Verwendung der Kupfersalze (Schwefelkupfer u. s. w.) hat fast ganz aufgehört, da das Vanadin schnell und gut wirkt und die Nachtheile des Kupfers nicht hat; es werden weder Walzen noch Rakeln angegriffen, und man hat auch den Vortheil, dass sich die verdickten Farben länger aufbewah-

ren lassen, wie auch die Oxydationsdauer sich leicht bemessen lässt.

M. Pinckney's verbessertes Verfahren der Darstellung von Anilinschwarz für Färberei und Druckerei besteht darin, dass er ein Anilinsalz mit einer Vanadin- oder Uran-Verbindung behandelt, welche er entweder allein oder verbunden mit einem Nickelsalz und oxydirenden Stoffen, z. B. Chloraten anwendet. Zum Färben bestimmte Stoffe werden in die unten beschriebene Mischung getaucht, oder sie kommen erst in das metallische und nachher in das Anilinsalz und Chlorat enthaltende Bad. Das Mehr oder Minder der verschiedenen Ingredienzien kann je nach der Natur der zu färbenden Stoffe variirt werden. Folgendes Verhältniss ist das beste:

Salzsaures Anilin	150	Theile
Vanadinsalz	18,5	„
Nickelchlorid	20	„
chlorsaures Natron	100	„
Wasser	2500	„

Das Färben kann kalt oder warm geschehen. Zum Drucken nehme man folgende Mischung:

Salzsaures Anilin	150	Theile
Uran- oder Vanadinsalz	18,5	„
Nickelchlorid	20	„
Chlorsaures Natron 150 oder	100	„
Wasser	1200	„

Das Verdicken geschieht mit Gummi oder Dextrin.

Die schönsten Nüancen von Silbergrau bis Dunkelgrau erhält man beim Färben der Wolle mit Indulin (einem echten Anilinfarbstoff). Die Farbe schmutzt nicht ab und ist haltbar. Es lässt sich auch dadurch das Anblauen der Wolle zu ächten zusammengesetzten Farben ersetzen, und andererseits kann man angeblaute Wolle damit zu einem satten, feurigen Dunkelblau ausfärben. Zur Auflösung wird 500 Gramm Indulin mit 20 Liter Wasser eine Viertelstunde lang unter Umrühren oder Einhängen in einem Baumwollensäckchen gekocht. — Das Färben der Wolle geschieht entweder ohne Zusatz

von Färbebad und unter nachherigem Passiren durch mit Schwefelsäure angesäuertes warmes Wasser, oder man lässt die Wolle in einer Holzkufe unter Zusatz von 250 Gramm bis 500 Gramm Essigsäure langsam kochen. Im ersten Falle hält man das Bad stärker an Farbstoff und benutzt es immer wieder für neue Operationen; im zweiten kann es unter Anwendung der geeigneten Farbstoffmenge ausgefärbt werden.

Das Färben der Baumwolle.

Roth.

Obzwar Reimann für das Färben von Baumwolle ohne Beizung folgende auf 1 z. Garn berechnete Vorschrift gegeben: „Das Garn wird nicht ausgekocht, sondern in Partien von 10 bis 15 Ko., je 1 Ko. auf einen Stock, in einem Kessel mit reinem Wasser bei einer dem Siedepunkt nahen Temperatur sorgfältig genetzt, wobei das wirkliche Kochen vermieden werden muss. Während des Netzens, das $^3/_4$ Stunden fortgesetzt wird, muss das Garn ununterbrochen durchgehoben und umgezogen werden, darauf wird es im Fluss gespült und scharf und egal abgewunden. Es wird nun sofort ausgefärbt. Das Bad aus reinem Wasser darf nur lauwarm sein. In dasselbe giesst man 250 Gramm Diamantfuchsin in 50 Ko. kochendem Wasser aufgelöst. Das Färben geschieht am besten in Partien von $^1/_4$ z. und das Nöthige wird in drei Malen zugesetzt. Nach jedesmaligem Zusatz lässt man unter öfterem Nachziehen 10 Minuten stehen, nach dem letzten jedoch eine halbe Stunde, hebt dann heraus, windet scharf und egal ab, und trocknet bei mässiger Wärme. Je wärmer das Färbebad und je wärmer man trocknet, desto blauer wird die Nüance. Auf dem Netzkessel kann man $1^1/_2$ z. Garn netzen, ehe man die Flotte erneuert, das Ausfärbebad aber kann man zu 30 bis 40 z. Garn verwenden“ — so glauben wir dennoch annehmen zu müssen, dass das Befestigen des rothen Farbstoffes auf die Baumwollfaser nur mittelst Beizen geschehen könne.

Die zur Fixirung der Anilinfarben vorzugsweise ange-

wandten Beizen sind a. Gerbsäurebeizen, b. Thonerdebeizen, c. Oelbeizen und d. Animalisirungsbeizen, und zwar nicht nur für Fuchsin, sondern auch für die anderen Anilinfarben.

Zu den Gerbsäurebeizen gehören: Schmack (Sumach), Gallus, Tannin. Ein gutes Resultat erzielt man, wenn die Baumwolle 4—5 Stunden in dem 4. Theil ihres Gewichtes Schmack (im Wasser) kalt eingelegt wird, was in bekannter Weise geschieht, indem man die Baumwolle erst 3—4 Mal umzieht und dann einstockt. Man windet nach dieser Zeit sorgfältig ab und färbt kalt in den Fuchsinflotten, mit oder ohne Zusatz von etwas Seife, aus.

Zu Thonerdebeizen benutzt man Alaun, essigsaure Thonerde (hergestellt aus Bleizucker und Alaun), oder Thonerde-Natron. Das letztere Präparat wird am besten auf folgende Weise erzeugt: 45 Ko. schwefelsaure Thonerde werden in 34 bis 45 Liter Wasser unter Kochen aufgelöst, und in die so bereitete Lösung auf einmal 3 Ko. unterschwefligsaures Natron eingeworfen. Man lässt die Flüssigkeit wenigstens zwei Stunden lang sieden, indem man von Zeit zu Zeit mit einem Holze oder Glasstabe umrührt. Gefässe aus Kupfer sind hierbei zu vermeiden. Das Kochen der Flüssigkeit wird am besten unter einem gut ziehenden Schornstein oder in einem abgeschlossenen Raume vorgenommen, damit man von der sich entwickelnden schwefligen Säure nicht belästigt werde. Man filtrirt die Flüssigkeit nach dem Kochen und fügt dann soviel Wasser zu, dass die ganze Lösung 230 Liter misst. Die Flüssigkeit hat dann etwa 8° B. — Die Baumwolle legt man in die warme Flüssigkeit und lässt die Waare 5 Stunden darin liegen. Ehe man zum Ausfärben schreitet, zieht man einige Mal durchs kalte Wasser. Der Farbstofflösung wird beim Auffärben nichts zugesetzt. Dieses Präparat verdient unter allen Umständen mehr Beachtung als es bisher genossen hat. Bei Fuchsin selbst bietet das Beizen mit essigsaurer Thonerde keine besonderen Vortheile.

E. Hunt legt das Garn oder Gespinnst in ein Gemisch von Leim, Thonerdeacetat und Wasser, trocknet dann in

heissen Kammern, behandelt darauf mit trockenem Dampf, zieht schliesslich durch ein kochendes Wasserbad und dann eine heisse, dünne Lösung von Tannin.

Das Thonerdesalz-Leimbad besteht aus Leimlösung

(1 Leim, 10 Wasser)	753	Gewichtstheilen
Thonerdeacetat von 22° Tw.	94	„
Wasser	753	„

Die Menge des Tannins wechselt von 60 bis 120 Gramm auf je 2 Ko. des zu färbenden Materials.

Oelbeizen bestehen entweder aus Schwefelsäure, Oel und Alkohol oder aus Seife und Oel. Die eigentliche Oelbeize (mit Schwefelsäure) ist so ziemlich ganz aufgegeben. Ob man schmackirt, alaunirt oder seift, ist im Grunde genommen egal, der Eine findet in der Anwendung des einen, der Andere in der Benützung des zweiten und dritten Verfahrens Vortheile. Oefters wird auch die eine Beizmethode mit der anderen in Verbindung gebracht. Zur Anfertigung von Seifen-Oelbeize nimmt man Marseiller oder gute Kernseife, löst sie auf und setzt etwas Baumöl zu, dessen Menge sich nach der Härte des Garnes richtet. Die Seifenölbeize wird für Anilinfarben sehr viel angewendet. Auf 50 Ko. Baumwolle genügt 500 Gramm Marseiller Seife. Man zieht in der Beizflotte 4 bis 5 Mal um, windet gut ab und geht nun in die kalte Flotte ein, der man nach Bedarf Fuchsin zugesetzt hat. Ist sodann die richtige Nüance erreicht, dann wird abgewunden und getrocknet.

Die Animalisirungsbeizen: Das Albumin, Caseïn, Kleber, finden, namentlich das Caseïn in der Vicoque-Färberei, grosse Verwendung. Um das nöthige Caseïn zu erhalten, behandelt man Quark mit schwach ammoniakalischem Wasser, passirt die Waare durch die abgegossene Flüssigkeit und hierauf durch ein mit etwas Essigsäure versetztes kochendes Wasserbad. Hierdurch wird das Caseïn in die unlösliche Modifikation übergeführt. Man spült und schreitet zum Färben.

Anilinroth auf Baumwolle bei Anwendung gerbstoffhaltiger Substanzen.

Man macht einen Absud von 125 Gramm Gallus oder 500 Gramm Sumach für je 5 Ko. Baumwolle, lässt eine halbe Stunde lang kochen, abklären und bis zur Handwärme erkalten, nimmt die Waare darin in bekannter Weise durch, ringt aus und trocknet. Das Ausfärben geschieht lauwarm mit Fuchsinlösung nach Bedürfniss. Je nach der Dunkelheit der gewünschten Nüance ist natürlich der Fuchsinverbrauch zu berechnen. Man hat auch Gerbstoff in Verbindung mit Leim angewendet, indem man die Waare zuerst in eine Leimlösung und dann in die Gerbstofflösung brachte oder umgekehrt verfuhr, indem man sie erst durch die Gerbstofflösungen nahm. Vor dem Färben muss in allen Fällen erst abgetrocknet werden.

Schrader nimmt auf je 2 Ko. 500 Baumwollstoffe, 20 Ko. Wasser, 2 Ko. Galläpfeln oder 2 Ko. sicilianischen Sumach, erhitzt und lässt eine halbe Stunde kochen, klärt alsdann ab, lässt sie bis zur Handwärme abkühlen, und arbeitet tüchtig die gereinigte Baumwolle darin um, worauf sie in die Oelbeize gebracht und schliesslich in Anilinroth ausgefärbt wird.

Puller und Perkin weichen das Gewebe in einem Absud von Sumach, Galläpfel, oder einer anderen an Gerbsäure reichen Substanz ein oder zwei Stunden lang, und legen dann ungefähr eine Stunde lang in eine schwache Lösung von Soda und Zinnsolution. Hierauf wird es ausgerungen, durch eine schwache Säurelösung gezogen und dann in Wasser ausgespült. Das in dieser Weise behandelte Baumwollengewebe erscheint in blassgelber Farbe und besitzt im hohen Grade die Fähigkeit, sich mit dem Anilinroth fest zu verbinden. — Das hier beschriebene Verfahren lässt sich in der Weise abändern, dass man zuerst die Soda und Zinnsolution und dann die Gerbsäure auf die Baumwolle einwirken lässt; ebenso kann man die zinnsaure Soda durch Alaun ersetzen. Um nun den vorbereiteten Stoff mit Anilinroth zu färben, braucht man denselben nur in einem schwach angesäuerten Bade von Anilinroth zu behandeln. Die Aufsaugung von Seite des Stoffes ist

so stark, dass das Wasser vollkommen farblos zurückbleibt. Die Erfahrung hat gezeigt, dass die auf diesem Wege behandelte Baumwolle sich mit jedem Farbstoff, der eine unlösliche Mischung mit der Gerbsäure eingeht, färben lässt; desshalb wird diese Methode auch beim Färben mit Roseïn, Anilinpurpur, Violin und Chinolinfarben angewendet.

Eine sehr gute und feste Farbe lässt sich der Baumwolle geben, wenn man sie vor dem Färben mit einer Auflösung eines basischen Bleisalzes tränkt, und nach dem Trocknen den Stoff in einem heissen Seifenbade, dem Anilinroth beigegeben ist, behandelt. Selbst geölte Baumwolle, wie sie beim Türkischrothfärben angewendet wird, lässt sich in dieser Weise mit Anilin färben. Einfach geölte Baumwolle, die vorher mit einem aus Galläpfeln und Alaun bestehenden Mordant behandelt worden, verbindet sich gerne mit Anilinfarben. Da aber der so vorbereitete Stoff sich gelblich färbt, so thut dieses der Schönheit der Alaunfarbe Eintrag. Dem Baumwollgewebe giebt man auch ein verdünntes Eiweissbad, das durch die Einwirkung von Dampf gerinnt, wobei das übrige Färbeverfahren das gewöhnliche bleibt.

Das sogenannte Patentroth (ein neues Ponceau mit Fuchsin) auf Baumwolle färbt man in folgender Weise: 5 Ko. Baumwollengarn stellt man einige Stunden auf eine kochend heisse Abkochung von 9 Ko. 750 Gramm Curcuma und 250 Gramm Schmack, schlägt auf, setzt der Flotte 250 bis 375 Gramm Schwefelsäure hinzu, zieht fünfmal um und lässt eine Stunde stehen; man wäscht sehr gut und hat nun ein klares Gelb. Die gelbe Baumwolle färbt man in einer $+12^{0}$ bis 15^{0} C. warmen Flotte von gelbstichigem Fuchsin aus, windet ab und trocknet in einem nicht geheizten Raume; an Stelle des Schmack kann man auch Flavin mit Curcuma zusammen in Anwendung bringen; die Farbe wird hiernach noch reiner. Nach einer dritten Methode kann man das Garn zuerst mit Curcuma und Schwefelsäure gelb färben, waschen, auf frischem Bade mit Tannin beizen und in einem lauwarmen Fuchsinbade ausfärben; besser ist es, in einer ganz kalten Fuchsinflotte auszufärben; die Farbe wird in diesem Falle klarer, aber leicht unegal. Alle drei Verfahrungs-Arten bewähren sich ausgezeichnet.

Anilinroth auf Baumwolle mittelst Thonerdebeizen.

Man nimmt zunächst die Baumwolle durch ein Natronlaugenbad von 4° bis 5° B., lässt sie in demselben 10 bis 12 Stunden lang, bringt sie alsdann ebensolang in eine Auflösung von thonsaurem Natron, und taucht sie schliesslich in eine heisse Auflösung von Salmiak, um die Thonerde zu fixiren. Das Ausfärben geschieht jetzt, indem man die Baumwolle in eine Auflösung von Anilinroth bringt, bei einer Temperatur von 50° bis 62° C. Man lässt hierauf ein wenig antrocknen und spült dann erst sorgfältig aus.

Thonsaures Natron wird auf folgende Weise dargestellt: Aus gut pulverisirtem Thon und calcinirter Soda des Handels bildet man einen Teig, den man in einem Soda-Ofen unter beständigem Umarbeiten mit einem eisernen Haken, so lange der Hitze aussetzt, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt. Das Produkt nimmt man dann heraus, wäscht es aus und trocknet es in gusseisernen oder kupfernen Gefässen. Das thonsaure Natron wird in Stücken oder gepulvert in Fässern verpackt, um es vor Berührung mit der Luft zu schützen. Die Verhältnisse des Thons und der Soda richten sich nach dem Thonerdegehalt des Thons.

Das thonsaure Natron ist besonders geeignet, als Grund für zarte Farben auf Baumwolle zu dienen.

H. Knab verwendet als Beize eine Lösung von $1^1/_2$ Ko. Bleizucker in 12 Litern Wasser, der man eine Lösung von $1^1/_2$ Ko. Pottasche in 12 Litern Wasser und darauf eine Lösung von 3 Ko. Alaun in 20 Litern Wasser zusetzt. 10 Ko. Garn werden darin 12 Stunden lang gebeizt, ausgewunden und 1 Stunde lang in ein Chlorzinnbad gebracht, worauf man es in Wasser spült und auswindet. Zum Färben bringt man das Garn in ein Bad aus 100 Gramm Anilinroth in 3 Liter Alkohol von 96 %, erhitzt das Bad bis zum Sieden, nimmt das Garn heraus und spült es.

M. Singer färbt Scharlach auf Baumwolle mit Rouge de Tournay auf folgende Weise. Man reinigt die Baumwolle sorgfältig und giebt ihr einen Grund mit Orlean.

Darauf ausgewaschen, wird sie in ein Bad mit essigsaurer Thonerde gebracht, in welchem sie 6 Stunden liegen bleibt und endlich in einem warmen Bade mit Rouge de Tournay ausgefärbt. Auf 10 Ko. Garn genügt 1 Ko. Rouge de Tournay en pâte. Man kocht für dieses Quantum 1 Ko. Orlean mit 1 Ko. Soda und stellt das Garn eine Stunde heiss auf, windet ab, und beizt 6 Stunden mit einer 40° B. starken Lösung von essigsaurer Thonerde. Dann windet man gut ab und färbt in obigem Färbebade aus. Die Farbe zieht langsam an. Ist die Höhe der Nüance erreicht, so wird herausgenommen, abgewunden und in der Wärme getrocknet.

Anilinroth auf Baumwolle mittelst Oelbeize.

In ein Porcellan- oder Steingutgefäss bringt man 500 Gramm Olivenöl, nach und nach 66,5 Gramm englische Schwefelsäure von 66° B. und setzt alsdann noch 25 Gramm Weingeist zu. Man verdünnt diese Mischung mit 5 Ko. Wasser und beizt die Baumwolle in derselben. Nach dem Beizen wird dieselbe abgewunden und in gelinder Wärme getrocknet. Die getrocknete Baumwolle wird nun in handwarmem, mit etwas krystallisirter Soda versetztem Wasser genetzt und mit Fuchsinlösung ausgefärbt. Ist die Waare fertig, so spült man nicht, sondern trocknet sogleich.

Um Carmoisin zu erhalten, muss man die Operation des Beizens zweimal vornehmen und dann aber auch mehr Fuchsin anwenden.

Diese Methode besitzt viele unangenehme Uebelstände, besonders dann, wenn etwas mehr Schwefelsäure genommen worden ist, welche der Faser schädlich wird. Trotzdem wird dieselbe noch vielfach angewendet, denn man erhält nur durch dieselbe brauchbare Farben.

Die Beize kann wohl auch, ähnlich wie sie in der Türkischrothfärberei gebraucht wird, zusammengesetzt werden. Häufig nimmt man 1,1 Liter Palm- oder Baumöl, und vermischt dasselbe mit einer aus 1 Ko. 500 Gramm Pottasche bestehenden wässerigen Lösung, hierauf setzt man so viel

Wasser zu, als man ein starkes oder schwaches Bad zur helleren oder dunkleren Nüance bedarf. Der Stoff wird aus diesem Bade ein- bis dreimal ausgerungen und getrocknet. Das Trocknen der gefärbten Stoffe darf nicht im Freien stattfinden. — Für Violet scheint jedoch die Gerbstoffbeize besser zu sein. Mitunter wird Baumwolle mit Albuminlösung imprägnirt und das Albumin durch heissen Wasserdampf unlöslich gemacht, worauf die unlösliche Albuminschichte wie gewöhnlich gefärbt wird; oder man löst Caseïn in Salmiakgeist und Wasser, netzt den Stoff vollkommen damit, lässt ihn dann ein verdünntes Bad von Essigsäure passiren und färbt kalt mit der Fuchsinlösung.

Nach Reimann rührt man auf je 500 Gramm des zu färbenden Stoffes 16 bis 33 Gramm Stärke mit 125 Gramm kalten Wassers an, lässt stark weiter rühren und giesst in die Stärkemasse so viel kochendes Wasser, dass in der entstandenen homogenen Flüssigkeit die Baumwolle bequem hantiert werden kann. Fügt man dann noch auf jede 500 Gramm Stoff 4 Gramm in Wasser abgekochten Leim hinzu, und rührt das Ganze gut um, so erhält man lebhaftere und ächtere Nüancen, als wenn man den Leim fortlässt, was jedoch auch genügende Resultate giebt. In die lauwarme Stärkeflüssigkeit bringt man die benetzte Baumwolle, sei es Stoff oder Garn, hinein. Ersterer wird, wie bekannt, in der Klotzmaschine durch die Flüssigkeit genommen, letzteres wie gewöhnlich in der Flotte hantiert. Das Beizverfahren wird in der lauwarmen Flüssigkeit zehn Minuten fortgesetzt. Man quetscht, wenn es sich um Stoffe handelt, oder windet, wenn es sich um Garn handelt, und bringt den Stoff in ein Bad aus irgend einem Anilinfarbstoff. Am besten eignet sich für dieses Verfahren das Fuchsin. Die Baumwolle färbt sich dabei sehr schön roth und diese Farbe steht in keiner Weise der nach irgend einem der bekannten Beizverfahren erhaltenen nach, sondern es sind dabei noch leichter klare Nüancen zu erzielen, als durch das gewöhnliche Verfahren mit Schmack. —

Auch das Färben mit Patentviolet und Anilinviolet auf diese Weise giebt gelungene Nüancen. Das Verfahren ist

billig und macht die auf die Faser gebrachte Stärke ausserdem häufig das Schlichten der Garne und die Appretur der Stoffe überflüssig.

Statt nach dem Beizen mit Stärke zuerst zu waschen und dann auszufärben, kann man auch die Farbstofflösung direkt in die Stärkelösung hineinbringen und damit stärken. Die Farben werden dabei ebenso hübsch, nur scheinen sie nicht so fest auf der Faser zu haften.

Dr. Sopp kocht die Baumwolle in Wasser, dem etwas Soda beigegeben wurde, gut ab, und bringt sie nach dem Spülen so lange auf ein lauwarmes Bad aus Kalium- und Natriumhypermanganat (Chamäleonlösung), bis sie durch das auf dieselbe sich niederschlagende Mangansuperoxyd eine tief kaffeebraune Farbe angenommen hat. Es wird ausgerungen, im Fluss gut gewaschen, und so lange in einer klaren, lauwarmen Lösung von Zinnchlorür durchgenommen, bis die Baumwolle schön weiss gebleicht ist, was ziemlich rasch erfolgt. Durch diesen Process wird unlösliches Zinnoxyd auf der Faser befestigt. — Denselben Zweck erreicht man auch, wenn man an Stelle des übermangansauren Kalis eine reine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul anwendet und dann durch Kalkwasser zieht, oder endlich noch besser, wenn man klare Lösungen von Eisenvitriol und chlorsaurem Kali kalt zusammengiesst, und langsam zum Sieden erhitzend, die Baumwolle darin chamois färbt. Durch beide Methoden wird Eisenoxydhydrat in der Faser niedergeschlagen, welches im Zinnbade als Eisenchlorür löslich wird, während Zinnoxyd zurückbleibt; nur wird dann die Baumwolle nicht wie bei der Anwendung von Permanganat, gebleicht. Das Garn wird nun abgerungen, ausgewaschen, durch eine kochende verdünnte Lösung von Natronwasserglas passirt, wieder abgerungen und ohne zu waschen, seifenirt. Nach diesen Operationen ist die Beizung vollendet, und es kann zum Ausfärben geschritten werden. Wendet man die Lösungen der Pigmente kalt, jedoch etwas concentrirt an, so gehen die Farben mit viel Feuer und Aechtheit auf. Die hier beschriebenen, zur Befestigung des Eisens und des Zinns dienenden Substitutionsmethoden sind

in ihrer Anwendung ebenso einfach, wie die direkten, lassen die Lösungen mehr ausnutzen und geben reinere und egalere Färbungen. Es dürften sich auf diese Weise eine unbegränzte Anzahl Niederschläge in der Faser befestigen lassen. Man bringt z. B. bei Anwendung von schwefelsaurem Eisenoxydul und folgend einem Zinnchlorürbad auf die Baumwolle mit Leichtigkeit 25 % ihres Gewichtes Zinnoxyd, welche Beschwerung die Faser nicht afficirt und für Weiss und die hellsten Farben mit Vortheil angewendet wird. Nach direkten Versuchen zeigten sich die mit diesen Pigmenten aufgefärbten Nüancen am Lichte um so unächter, je mehr Weingeist man zu ihrer Lösung verwendete, was Dr. Sopp aus dem Fuselölgehalte des käuflichen Sprits erklärt, indem diese Verunreinigung auf dem gefärbten Zeuge zurückbleibt, und indem das Licht auf dieselbe einwirkt, treten ohne Zweifel Derivate des Amylalkohols auf, welche die Anilinfarben zerstören. Diese Versuche gaben für die meisten Farben genügende, für Fuchsin, Violet und Jodgrün ausgezeichnete Resultate.

Reimann bemerkt zu Vorstehendem, dass die Beizung der Baumwolle für Anilinfarben mit Zinnoxyd früher vielfach ausgeführt wurde, wenn auch die Befestigung desselben in der Faser nicht in der vorerwähnten Weise geschah. Man liess indessen diese Beizmethode allmälig fallen, weil man in der Anwendung der Gerbstoffe eine einfachere und billigere Methode fand. Es ist ausserdem auch nicht zu leugnen, dass die eben angeführten Beizungen durch die verschiedenen zum Theile stark alkalischen, zum Theil stark sauren Lösungen der Faser leicht hart und mürbe machen.

Wendet man zur Befestigung der Anilinfarben auf Baumwolle, Gerbsäure oder Tannin vor dem Färben Leim an und wendet so zugleich Tannin und Leim als Mordant an, so braucht man, um einen bestimmten Farbeton mit Fuchsin oder Jodgrün oder einer anderen Anilinfarbe herzustellen, weit weniger Tannin, als wenn man dies allein verwendet. Man zieht die mit Tannin gebeizte Baumwolle vor dem Ausfärben durch eine schwache Lösung von Leim oder Gelatine. Stellt man vergleichende Färbeversuche an, indem man einestheils

Tannin allein und anderentheils Tannin und Leim anwendet, und im letzteren Falle eine mehr und mehr verdünnte Tanninlösung nimmt, so tritt ein Punkt ein, wo man durch beide Verfahrungsarten ganz gleiche Nüancen erhält und bei dem sich durch Vergleichung der Concentration der beiden Tanninbäder bestimmen lässt, wieviel an Tannin gespart werden kann, wenn auch wegen der verschiedenen Güte des Tannins die Versuche, welche S. Austerlitz in dieser Richtung anstellte, noch kein Resultat ergeben haben, das sich in Zahlen ausdrücken liesse.

Violet.

Das Färben des Violet auf Baumwolle unterscheidet sich in Nichts von dem Vorbesagten. Die Baumwolle muss früher mit Oelbeize, gerbstoffhaltigen Stoffen oder thonsaurem Natron behandelt werden.

Bei Anwendung von gerbstoffhaltigen Substanzen beim Färben bereitet man zuerst eine Abkochung von 500 Gramm Galläpfeln auf 10 Ko. Wasser, in welcher die Baumwolle eine halbe Stunde lang durchgenommen wird, worauf man sie ausringt und trocknet. Das Färben der trockenen Waare wird in einer lauwarmen Anilinvioletlösung vorgenommen. Statt Galläpfel kann Sumach angewendet werden, wie man nicht minder mit einer Tannin-Leimbeize gute Resultate erzielt.

Wendet man thonsaures Natron an, so kocht man erst die Baumwolle mit Soda, wäscht aus und legt sie drei Stunden lang in ein Bad von thonsaurem Natron. Aus diesem bringt man sie in ein mit Aetzammoniak versetztes Wasser, windet dann aus und färbt mit Anilinviolet. Statt des thonsauren Natrons wendet man auch vielseitig essigsaure Thonerde an.

Färbt man die Baumwolle mit Dahlia, so zieht man sie drei- bis viermal durch die mit Seifenbeize versetzte Flotte, schlägt auf, windet ab, und arbeitet in einer neuen mit Dahlia nach Bedürfniss versetzten Flotte gut um. Ist der Farbeton erreicht, wird abgewunden und getrocknet. Die violetten Farben aus Anilinviolet sind sämmtlich echt und verhältnissmässig billig.

Blau.

Wie bei Roth und bei Violet, so muss auch bei Blau früher vorgebeizt werden, und zwar sind es vorzugsweise Oelbeizen, dann Alaun und Aluminiumverbindungen, Tannin u. A., welche Anwendung finden. Es ist noch nicht lange her, dass man nur in den seltensten Fällen ein reines Blau auf Baumwolle färbte, es wurde meistens ein Untergrund von Berlinerblau gegeben, ausgewunden, gespült, hierauf mit Seifenbeize gebeizt und in einer frischen Flotte von Anilinblau ausgefärbt.

Eine Oelbeize zu Blau bereitet man in der Art, dass man in eine Porcellanschale oder ein Steingutgefäss 500 Gramm Olivenöl bringt und demselben nach und nach 66,5 Gramm Schwefelsäure und 25 Gramm Weingeist hinzufügt und diese Mischung mit 5 Ko. Wasser verdünnt. Mit dieser Mischung beizt man die Baumwolle. Nach dem Beizen wird sie abgewunden und in gelinder Wärme getrocknet. Die getrocknete Baumwolle wird sodann in handwarmem, mit etwas krystallisirter Soda versetztem Wasser genetzt und darauf ziemlich heiss mit Anilinblaulösung gefärbt.

Bei Anwendung von gerbstoffhaltigen Stoffen (Sumach, Gallus, Tannin u. s. f.) wird, wie bei Violet, gelbirt, abgerungen und ausgefärbt. Der Galläpfelabkochung giebt man nachher noch etwas Schwefelsäure und erzielt dadurch eine bessere Farbe.

Um Alkaliblau auf Baumwolle zu färben, bereitet man zuerst eine Beize aus 200 Gramm Tannin, 16,5 Gramm Zinnsalz und 16,5 Gramm Kupfervitriol, in welcher man die Waare (5 Ko.) eine Stunde lang herum arbeitet oder einstockt. In einem heissen Wasserbade löst man 33 Gramm Alkaliblau auf, geht mit der abgewundenen Waare ein, lässt eine Stunde lang stehen, schlägt auf, lässt abtropfen, windet ab und geht sofort auf ein frisches kaltes Bad mit so viel Schwefelsäure, dass es gut sauer schmeckt. Der Ton wird röthlicher, wenn man dem Ausfärbebad die Säure zusetzt und nachher wäscht. — Um diesem ächtesten aller Anilinblaue einen grünlichen Stich zu geben, ist statt der Schwefelsäure Salzsäure anzuwenden. Von der Schwefelsäure färbt sich das Bad, wie be-

kannt, etwas röthlich an, als wenn dasselbe ein Atom Fuchsin als Zusatz bekommen hätte und das Blau erscheint immer mehr röthlich als grünlich. Durch die Salzsäure aber bleibt das Bad ganz klar und wenn man 10 Partien nach einander durchnimmt, bekommt das Blau einen mehr grünlichen Stich. Nur muss man das Bad immer recht scharf sauer halten und darf die Salzsäure nicht schonen, weil zu wenig Säure nicht durchgreift und man dann streifige Garne erhält. Auch darf man selbstverständlich keine kupfernen Gefässe zum Absäuern nehmen, sondern hölzerne.

A. Müller kocht die Baumwollengarne gut mit Seife und Soda, passirt durch eine schwache Lösung von übermangansaurem Kali, nimmt heraus und ringt ab. Das Garn hat nun eine hellbraune Farbe. Man legt die so vorbereitete Waare in ein Zinnsalzbad von 7° B., in welchem die braune Farbe des Garns verschwindet und der weissen Platz macht. Es hat sich Zinnoxyd in der Faser niedergeschlagen. Man wäscht gut und schmackirt mit 500 Gramm Schmack auf 5 Ko. Man bringt dann auf ein Bad aus 250 Gramm Alaun, 375 Gramm Soda und 13 Gramm wasserlöslichem Anilinblau. Man erhitzt auf + 50° C., geht ein, zieht fünfmal um, setzt noch 750 Gramm Alaun und 50 Gramm Blau hinzu, geht mit dem Garn wieder ein und zieht achtmal um, spült dann und trocknet. Das gebrauchte Färbebad kann zum nächstenmal aufgehoben werden. — Nach derselben Methode lässt sich auch Halbwolle färben, dass man zuerst in Wolle hellblau auffärbt und Baumwolle dann im kalten Bade färbt.

Georg Singer in Aachen erzeugt ein grünstichiges Lichtblau auf Baumwolle in folgender Weise: (für 50 Ko. Baumwolle berechnet).

a) Baumwolle. 1) Man behandelt die Baumwolle eine halbe Stunde lang in einem + 62,5° C. warmen Bade, in welchem 4 Ko. Marseiller Seife gelöst sind, windet fest ab und bringt sie dann in ein lauwarmes Tanninbad (etwa 4 Ko. Tannin enthaltend), worin sie ebenfalls eine halbe Stunde behandelt wird. 2) 10 Ko. krystallisirte Soda, 10 Ko. weisser Weinstein, 6 Ko. Alaun werden in 2 Ohm Wasser eine Stunde

lang bis zur vollständigen Lösung gekocht und erkalten gelassen. 3) Das Blau (bei G. Singer selbst käuflich) wird in heissem Wasser gelöst; man nimmt beim ersten Male 500 Gramm, (später genügen 200 bis 300 Gramm) und giebt die Farblösung sub 2, fügt zu dem Ganzen einen halben Liter Schwefelsäure und verlängert das Bad auf 10 bis 12 Ohm. 4) In diesem Bade wird die Baumwolle kalt zwei Stunden lang unter Umziehen behandelt, dann wird auf + 50° bis 60° C. erwärmt und die Baumwolle darin erkalten gelassen, herausgenommen und bei gelinder Wärme getrocknet. Das Tanninbad und das Färbebad werden stets von Neuem wieder gebraucht. Bei den folgenden Operationen genügen 6 Ko. Tannin, 200 bis 300 Gramm Farbstoff und einige Tropfen Schwefelsäure, so dass mit 500 Gramm dieses Lichtblau 100 Ko. Baumwolle intensiv gefärbt werden.

Orleans-Stücke werden auf gleiche Art gefärbt, nur muss man zuerst die Wolle leicht auf feinem Alkaliblau färben, und dann die Baumwollkette kalt oder höchstens lauwarm behandeln.

Ein dem Indigoblau ähnliches Blau auf Baumwollgarne und Gewebe (Indigoblau ohne Indigo) erzeugt Ludwig Wagner in folgender Weise:

Zur Vorbereitung werden die Garne und Gewebe 1 bis 1½ Stunden mit Sodalösung gekocht, sofort, ohne zu waschen, mit verdünnter Salzsäure, ½ Liter auf 25 Ko. Garn, abgesäuert, dann gewaschen und getrocknet. Die Beize, worin die Garne und Gewebe durchgenommen werden, wird in folgender Weise angesetzt. Für Mittelblau nimmt man auf 3 Liter Flüssigkeit:

40 Gramm chlorsaures Kali,
40 „ Chlorkupfer,
80 „ salzsaures Anilin,
13 „ schwefelsaures Anilin,
13 „ Kupfervitriol.

Will man hellere oder dunklere Nüancen erzielen, so hat man nur nöthig, von den angegebenen Chemikalien mehr oder

weniger anzuwenden. Man kocht reine weisse Kartoffelstärke sechs Stunden mit verdünnter Schwefelsäure und neutralisirt nach dem Kochen mit Soda oder Pottasche, bis blaues Lackmuspapier nicht mehr geröthet wird; hernach lässt man diese honigsüsse Flüssigkeit (Traubenzucker enthaltend) in einem Gefässe absitzen. Auf 200 Ko. Stärke nimmt man 1 Ko. Säure und 2 Ko. Soda. Von der klaren zuckerhaltigen Flüssigkeit nimmt man 3 Liter, worin der oben angeführte Beizeansatz in folgender Weise aufgelöst wird. In $^1/_2$ Liter kocht man 40 Gramm Weizenstärke und rührt noch warm das kohlensaure Kali hinein; wenn diese Lösung erkaltet ist, löst man im zweiten $^1/_2$ Liter salzsaures und schwefelsaures Anilin und bringt beide Flüssigkeiten zusammen, zuletzt löst man in den noch übrigen 2 Litern das Chlorkupfer und den Kupfervitriol und vermischt diese Lösung mit der oben erhaltenen. Mit dieser Beize behandelt man die Gewebe und Garne, bringt sie dann nach dem Ausringen auf Stangen und lässt sie eine Stunde lang bedeckt liegen, worauf sie in den Oxydationsraum kommen. Derselbe ist ein gut verschliessbares Zimmer mit 30° C. Wärme. Das Garn und die Gewebe werden in den unteren Räumen des Zimmers aufgehängt und in dasselbe leitet man aus einem Kessel Dampf durch eine Röhre, welche mit feinen Löchern versehen ist, im ganzen Raum herum, so dass immer eine feuchte Wärme von 30° C. vorhanden ist. In kurzer Zeit fängt das Garn an, sich zu einer lebhaft grünen Farbe zu oxydiren; dieselben werden von Zeit zu Zeit umgeschlagen, bis es ganz gleichmässig oxydirt ist, was in 4—5 Stunden erreicht ist; dann legt man sie zwei Stunden lang an einen feuchten kühlen Ort. Hierauf kommt das Garn oder die Gewebe in eine kalte leichte Kalklauge, auf 25 Ko. Garn 1 Ko. Kalk, $^1/_4$ Stunde lang, worauf sich die blaue Farbe entwickelt, dann werden sie gewaschen und nach einander in verdünnter kalter Salzsäure, lauwarmer Sodalösung und zuletzt mit einer Seifenlösung behandelt.

Folgendes Verfahren, dem vorbemerkten ähnlich, wird mehrfach als etwas ganz Besonderes und Unbekanntes angepriesen.

Auf 25 Ko. Garn. Das Garn wird mit Soda gekocht, gespült und getrocknet. Man stellt folgende Farbe her: in 13 Liter Wasser koche man 2 Ko. Weizenstärke, lasse kalt werden, setze 600 Gramm chlorsaures Kali, 600 Gramm Chlorkupfer und 1 Ko. 200 Gramm salzsaures Anilin zu, rühre gut durch und benutze die hellgraue Masse. Statt der angeführten Mischung kann man auch zu dem obigen Kleister 600 Gramm chlorsaures Kupfer und 4 Ko. 500 Gramm Anilinöl zusetzen. — Von der Masse bringt man etwa 9 Liter in eine Schale und nimmt je 1 Ko. Garn unter 5- bis 6maligem Umziehen und Durchdrücken durch die Masse, windet gut ab, setzt einen halben Liter neue Masse zu und bringt die nächsten 1 Ko. hinein. So verfährt man, bis Alles fertig ist. Man oxydirt das abgewundene Garn, indem man es gut ausgebreitet in einen Kasten bringt, in welchem durch zeitweilig eingeleiteten Wasserdampf eine Temperatur von + 30° C. erhalten wird. Die Luft im Kasten muss immer feucht sein und die Waare 20 bis 30 Stunden lang darin bleiben. Sie wird dabei blauschwarz. Man bringt sie nun in ein Wasserbad, in welchem man die Stärke abspült. Zur Erleichterung des Abspülens setzt man 3 Ko. Malz hinzu, welches die Stärke gut löst. Man lässt über Nacht gut stecken, spült, windet ab, zieht eine Viertelstunde lang auf einem Bade mit $^1/_4$ Liter Schwefelsäure um, spült und stellt auf ein heisses Sodabad von 2° bis 3° B. Auf diese Weise erhält man ein Blauschwarz.

Um ein reines Dunkelblau zu bekommen, nimmt man beim Ansatz ein Drittel weniger von den angeführten Chemikalien. Dieses Blau kann man folgendermaassen aufsetzen: Man stellt das Garn nach dem Spülen auf ein Bad von 3 Ko. Blauholz, zieht fünfmal um, schlägt auf, windet ab und stellt eine halbe Stunde lang auf ein frisches Bad aus 500 Gramm Zinnsalz und 500 Gramm salpetersaurem Eisen, windet ab, geht auf das alte Blauholz zurück und färbt fertig. — Um das Garn weich zu machen, löst man $^1/_4$ Liter Oel in Marseiller Seife, nimmt das Garn ein Mal durch und windet fertig. — Nach einer zweiten Methode kocht man 1 Ko. 250 Gramm Stärke mit 15 Liter Wasser, löst 375 Gramm Kupfervitriol

darin auf, rührt 3 Ko. 500 Gramm Anilinöl ein, lässt erkalten und nimmt das Garn hindurch, wie angeführt. Hier muss noch chlorsaures Kali zugesetzt werden, da sonst das Oxydationsmittel fehlt. Für hellere Nüancen nimmt man statt 15 Liter, 20 bis 30 Liter Wasser, und im Verhältniss mehr Stärke. Sollten die Nüancen nicht lebhaft genug werden, so helfe man sich mit Blauholz und Zinnsalz nach der angegebenen Methode.

Das Bläuen der Baumwolle mit Anilinblau wird in der Art vorgenommen, dass man zu einer Partie von 200 Ko. Waare 33 Gramm lösliches Anilinblau in 20 Ko. kochenden Wassers löst, und diese Auflösung in 200 gleiche Theile theilt, indem man die Lösung nach Litern ausmisst und von jedem Liter 5 C.-C. nimmt. Andererseits löst man 250 Gramm Alaun in Wasser auf und theilt die Lösung auf gleiche Weise in 20 Theile. Dann füllt man in ein passendes Gefäss 6 bis 8 Eimer Wasser von etwa + 37,5° C., setzt diesem Bade $^1/_{200}$ der Blaulösung und $^1/_{20}$ Alaun hinzu, rührt um und nimmt 1 Ko. Garn hindurch. Man drückt das Garn einigemal auf und nieder, nimmt heraus und windet ab. Man setzt nun wieder $^1/_{200}$ der Blaulösung zu, nimmt 1 Ko. Garn hindurch u. s. f. Nachdem 10 Ko. Garn hindurchgenommen sind, setzt man auch wieder $^1/_{20}$ Alaun und 1 Eimer heisses Wasser hinzu, um die mit dem Garn herausgenommene Menge Wasser, sowie die Wärme wieder zu ersetzen. So verfährt man, bis die 200 Ko. Garn zu Ende sind. Sobald das Garn aus der Blaulösung kommt, wird es sofort abgerungen. Ein Mann kann bequem soviel Garn durch das Anilinblau nehmen, wie drei Mann abwinden können. Für Stückwaare bereitet man das Bad in einem Rollenständer, durch welchen man die Waare hindurchlaufen lässt. Auch hier giebt man, sobald ein Theil der Waare hindurchgelaufen ist, neue Alaun- und Anilinblaulösung dem Wasser zu. Das Abwinden wird in diesem Falle durch Abquetschen ersetzt.

Grün.

Das Jodgrün, welches bekanntlich in drei verschiedenen Aggregatzuständen: flüssig, en pâte und als Pulver, in den

Handel kommt, wurde noch vor ganz kurzer Zeit mit Vorliebe in der erst erwähnten Beschaffenheit verfärbt, weil diese allein in vollkommenem Maasse die bekannten Vorzüge des Jodgrüns in sich vereinigte. Seitdem aber auf diesem Felde reichere Erfahrungen gemacht sind, auch die Methode der Herstellung von der früheren ganz verschieden behandelt wurde, beschränkte sich der Consum des flüssigen Jodgrüns auf ein Minimum, wurde der der Pâte ganz bedeutend beeinträchtigt und wendete sich mit Erfolg der Benutzung des wasserlöslichen Pulvers zu, welches jetzt fast durchgängig im Gebrauche ist, weil es bei höchster Reinheit und grosser Ergiebigkeit eine leichte Behandlung mit kräftiger Schönheit der Farbe verbindet. Ein gutes Jodgrünpulver, auch hin und wieder Vert de nuit genannt, ist dem äusseren Ansehen nach von einer dunkel stahlblauen Farbe, mehr oder weniger körnig, etwas strengem Methylgeruch, nicht feucht, leicht löslich und durchaus frei von jeder Beimischung der Pikrinsäure oder neutraler Körper, welche letzteren nur zum Zwecke der Verfälschung zugefügt zu werden pflegen. Ein Jodgrün-Pulver mit diesen Eigenschaften löst sich schnell und vollkommen in 30° bis 32° C. erwärmtem Wasser, nachdem man die körnigen Theile desselben vorher ein wenig in der Reibschale zerpulvert hat. Mit dieser Lösung, welche eine reine, dunkelblaugrüne Farbe zeigt, kann man direkt färben, wenn man sich nicht eine hellere Nüance darstellen will, was durch unmittelbaren Zusatz einer Lösung von Pikrinsäure ganz nach Zweck und Wunsch geschehen kann. Um Baumwolle nun jodgrün zu färben, wird dieselbe zunächst mit Tannin gebeizt. Diese Beize hat den Vorzug, die Faser nicht zu quellen und die Farbe in ihrer vollen Reinheit erscheinen zu lassen. Einige Färber benutzen auch eine Beize aus Schmack und chinesischen Galläpfeln, viele und vielleicht die meisten nehmen der Billigkeit wegen einfach Triester Schmack und zwar auf 6 Ko. desselben 25 Ko. Garn. — Biot und Thirault empfehlen aber zum Beizen eine 2° B. starke Lösung von Chlorzink, während nach einer Erfahrung von G. Merz eine starke Beizung mit Zinnoxyd ausserordentlich gute Resultate geben soll.

Ist das Garn, welches mit Jodgrün gefärbt werden soll, ausgekocht, so wird es in einer kurzen Abkochung von Schmack (falls man Gerbstoffmaterialien verwenden will) einige Stunden belassen. Man windet aus dem Schmack heraus und stellt die Garne auf eine lauwarme Flotte aus lauwarmem Wasser, der man allmälig Jodgrünlösung zusetzt, zieht jene darin um und giebt, wenn möglich, noch 2- bis 3mal Grünlösung hinzu, bevor man zum Muster gelangt. Wenn die Nüance nach Wunsch, so schlägt man das Garn und trocknet.

Nach C. Ungnad wird das Garn (5 Ko.), um demselben mit Jodgrün eine lichtseegrüne Farbe zu geben, erst mit 1 Ko. Sumach heiss schmackirt und dann 4 Stunden lang auf eine kalte Beize von zinnsaurem Natron (Präparirsalz) von 4° B. Stärke gestellt und auf dem Bade tüchtig umgezogen. Das so gebeizte Garn wird dann auf einer kalten, schwach sauren Flotte umgezogen, um das Natron wieder zu entfernen und die Zinnsäure auf der Faser zu befestigen. Man säuert das Bad am besten mit etwas Schwefelsäure an. Das so behandelte Garn kommt nun auf die mit wasserlöslichem Jodgrün hergestellte Farbeflotte. Dieser setzt man auf die oben angegebene Menge Waare 125 Gramm Leim und den Absud von 125 Gramm Sumach zu. In dieser Flotte, welche kalt angewendet wird, färbt man aus. Man kann noch das Grün auf die oben beschriebene Art ohne Zuhilfenahme des zinnsauren Natron und des sauren Bades herstellen, muss aber in diesem Falle die Sumach- und Leimmenge verdoppeln. Indessen erhält man nach dieser Methode niemals ein so klares Grün wie nach Beizung mit zinnsaurem Natron und Durchnahme durch Säure, also Fixirung von Zinnsäure auf der Faser. Benutzt man, wie Biot und Thierault empfehlen, eine 2° B. starke Lösung von Chlorzink zum Beizen, so wird die Baumwolle in der kochenden Lösung erst einige Stunden lang herumbewegt und hierauf, ohne zu waschen, durch ein heisses Bad von Tannin oder Galläpfelabkochung genommen und schliesslich in der heissen Lösung des Jodgrüns, der man den Farbstoff portionenweise und nebenbei noch etwas Gerbsäure zusetzt, ausgefärbt.

G. Merz legt die Baumwolle erst in Präparirsalzlösung und nimmt hierauf durch Salmiaklösung. Hierauf wird gespült, einige Stunden in eine kalte Sumachlösung eingelegt und schliesslich in das heisse Färbebad gebracht.

Man erzeugt auch Grün auf Stoffen in folgender Weise: Zuerst werden die Stoffe mit einer Auflösung imprägnirt, welche auf 5 Ko. Wasser etwa 133 Gramm chlorsaures Kali enthält; nachdem sie getrocknet, bedruckt man sie mit der mittelst Stärke verdickten Auflösung von saurem, weinsaurem oder auch salpetersaurem Anilin, in welcher ungefähr 1 % Anilin enthalten ist; hierauf hängt man die Waare 12 Stunden lang in einem erwärmten Lokale auf, dessen Feuchtigkeitszustand durch schwaches Einströmen von Wasserdämpfen entwickelt wird. Nach Verlauf dieser Zeit ist das Grün entwickelt. — Kürzer verfährt man, wenn in 7 Ko. 500 Gramm gekochter Stärke 133 Gramm chlorsaures Kali aufgelöst werden und man dazu 366,5 Gramm Auflösung von obigem Anilinsalz kalt rührt. Mit dieser Auflösung werden die Stoffe ohne vorherige Imprägnation bedruckt. — Das Grün wird in Blau verwandelt, wenn man die Stoffe durch ein Bad von chromsaurem Kali (5 Ko. Wasser, 33,5 Gramm rothes chromsaures Kali) zieht, oder in einem Seifen- oder auch in einem Laugenbad kocht, von denen das erstere auf 5 Ko. Wasser 133 Gramm Marseiller Seife, das letztere auf eine gleiche Menge Wasser 33,5 Gramm Aetznatron enthält.

Färbt man mit Jodgrün, so seift man mit Marseiller Seife ein und zieht mehreremale durch eine Schmackflotte, welcher nach Bedarf Gelbholz zugesetzt worden ist. Dann wird tüchtig abgewunden und in eine neue Flotte eingegangen, die man mit Jodgrünflüssigkeit versetzt hat und kalt ausgefärbt.

Will man Leinen mit Jodgrün färben, so kocht man 4 Ko. Sumach ab, und stellt die Waare auf diese Abkochung über Nacht. Nun geht man auf eine Flotte von essigsaurer Thonerde, die man sich durch Auflösen von 500 Gramm Alaun und Zusatz dieser Lösung zu einer Auflösung von 250 Gramm Bleizucker herstellt. Darauf färbt man in Jodgrün aus. Mit

flüssigem Jodgrün zu färben, ist zu theuer, desshalb nehme man gutes Jodgrün in Pulverform von einer bewährten Fabrik. Man gebraucht auf 30 Ko. Garn etwa 500 Gramm dieses Pulvers. Nach dem Ausfärben kann man, wenn es gewünscht wird, durch Aufsatz von Pikrinsäure ein wenig in's Gelbe nüanciren.

Braun.

Zum Färben von Baumwolle mit brauner Farbe sammelt man alle Rückstände von Anilinfarben, sowohl diejenigen, welche beim Filtriren der Lösungen im Filter zurückbleiben, als auch diejenigen, welche im Färbebad als Niederschläge sich vorfinden, übergiesst sie in einem Steintopfe mit Salpetersäure, der etwas Salzsäure zugesetzt wurde, mischt gehörig und neutralisirt dann soweit mit Soda, dass die Lösung nur schwach sauer erscheint. Das Gemisch hat ein tief braunes, fast schwarzes Aussehen. Nun richtet man ein Färbebad her, bringt die in Catechu stark gebeizte Baumwolle ein, setzt langsam den dunklen Brei zu und erhitzt unter beständiger Bewegung der Baumwolle. In kurzer Zeit ist dieselbe schön braun gefärbt.

Schwarz.

Da das Anilinschwarz, wie bekannt, erst auf der Faser selbst entwickelt werden muss, so verweisen wir wegen des Näheren auf den die Darstellung des Anilinschwarz besprechenden Absatz. Wir wollen hier als Nachtrag noch das Verfahren Lightfoot's, des Entdeckers des Anilinschwarz, mittheilen, welches sich derselbe in England patentiren liess. Nach demselben werden die gut gereinigten wollenen und halbwollenen Gewebe in einer Flüssigkeit eingeweicht, welche für je 500 Gramm Gewebe aus 30 Ko. Wasser von + 38° C. 100 Gramm Salzsäure und 733 Gramm Chlorkalklösung (1: 10) besteht. In dieser Lösung lässt man die Waare so lange, bis sie ganz gelb wird, was gewöhnlich in 20 bis 30 Minuten der Fall ist, dann wäscht man gut im Wasser und trocknet. Der Zweck dieser Behandlung der Gewebe ist, die desoxydirenden Eigenschaften

der thierischen Faser und Substanzen aufzuheben und sie dadurch für das Anilinschwarz empfänglich zu machen. Man überzeugt sich hiervon, wenn ein Stückchen des oxydirten Wollengewebes in einem Gläschen, das mit verdünnter Lösung von übermangansaurem Kali gefüllt ist, roth bleibt. Nachdem die Waare mit Lightfoot-Anilinschwarz gefärbt ist, grundirt man sie zur Entstehung der Farbe mit einer Lösung aus 5 Ko. Wasser, 138 Gramm chlorsaurem Kali, 400 Gramm krystallisirtem Anilinchlorhydrat, 200 Gramm Salmiak und 66,5 Gramm Kupfervitriol. Dann trocknet man die Waare bei möglichst niedriger Wärme und hängt sie zwei oder drei Nächte in einer feuchten Kammer auf, deren Temperatur + 25° bis 27° C. beträgt; wenn sich die Farbe vollständig entwickelt hat, wird sie intensiv myrthengrün, fast schwarz. Geschönt wird die Waare entweder im Wasser, oder in einer schwachen Alkalilösung, am besten aber in einer schwachen, heissen Lösung von Orseille oder Persio.

Michel de Vincent schreibt vor: Abkochen und auf ein heisses Bad stellen, welches auf jedes Kilo Waare 200 Gramm Kupfervitriol und ein wenig Salzsäure enthält, siebenmal umziehen, abwinden und auf einem Bade mit 50 Gramm unterschwefligsaurem Natron auf jedes Liter, bei + 50° C. fünfmal umziehen und spülen. Man bestellt das Färbebad mit 10 Liter Wasser, 180 Gramm chlorsaurem Kali und 170 Gramm Salmiak, lässt abkühlen und löst in dem lauwarmen Bade 480 Gramm salzsaures Anilin. In diesem Bade zieht man lauwarm siebenmal schnell um, chevillirt, lässt 48 Stunden lang bei + 25° C. in einer Trockenkammer gut ausgebreitet liegen und zieht dann bei + 37,5° C. in einem Bade mit 1 Gramm doppeltchromsaurem Kali viermal um. Man kann dieses Bad auch mit Soda bestellen. Man spült und trocknet. Sollte das Schwarz ein röthliches Ansehen haben, so nimmt man ihm dies durch eine Passage durch ein Bad aus 100 Liter Wasser und ein Liter Chlorkalk von 6° B. Nach dem Passiren spült man gut.

Da bekanntermaassen die Reaction des zweifach-chromsauren Kali auf gewisse Anilinsalze in concentrirter Lösung eine

sehr kräftige Oxydation und die rasche Bildung eines reichlichen schwarzen Niederschlages veranlasst, so versuchte man Baumwollgewebe dadurch in Anilinschwarz zu färben, dass man dieselben durch eine Lösung passirte, welche ein Anilinsalz und zweifach-chromsaures Kali enthielt. Bei Anwendung einer hinreichend concentrirten Flüssigkeit begann sich das Schwarz sofort beim Herauskommen des Stoffes aus dem Bade zu bilden, und gelangte bald zur vollständigen Entwickelung. Leider stellten sich hierbei in der Praxis unübersteigliche Hindernisse heraus, da man einerseits, wenn die Flüssigkeiten sehr verdünnt waren, nicht zum Schwarz gelangen konnte, und andererseits, wenn dieselben concentrirt waren, das Schwarz sich sehr bald im Bade niederschlug. Bei einem Versuche den Färbetrog abzukühlen und auf einer Temperatur von nahe 0° zu erhalten, zeigte sich ein anderer Uebelstand; waren nämlich die Flüssigkeiten hinreichend concentrirt, was eine nothwendige Bedingung für die Erzeugung des Schwarz ist, so krystallisirte bald chromsaures Anilin aus dem Bade, wodurch dasselbe abgeschwächt wurde. Ueberdies verursachten diese Krystalle, welche vom Gewebe bei seinem Passiren im Troge aufgenommen wurden, später Flecke, und zuweilen veranlasste das chromsaure Anilin, welches sich in der Kälte unverändert erhalten hatte, sobald es dem Einflusse derselben entzogen war, eine starke Temperaturerhöhung in Folge der gegenseitigen Reaction seiner Elemente, wodurch oft eine Entzündung des Gewebes entstand. Persoz hat versucht das Anilinschwarz mittelst derselben Substanzen zu erhalten, aber ohne sie vorher zu mischen, und zwar mittelst Pulverisirung der Flüssigkeiten; indem man nämlich die Flüssigkeit mittelst einer schnell rotirenden Bürste in Staubform überführt und das vorüber gezogene Gewebe von dem so erzeugten Sprühregen treffen lässt. Dabei konnte das zweifach chromsaure Kali und das Anilinsalz bei der Temperatur und dem Concentrationsgrade angewendet werden, welche für die Erzeugung des Schwarz die vortheilhaftesten sind und bei welchem Grade von Concentration und Säuerlichkeit man sie anwenden muss. Von den Anilinsalzen war das essigsaure Salz nothwendig auszuschliessen,

weil sich mit demselben das Anilinschwarz nicht erzeugen lässt. Andere Anilinsalze mit organischen Säuren, das weinsteinsaure, oxalsaure, citronensaure, mussten ebenfalls verworfen werden, weil sie entweder der Erzeugung des Schwarz wenig günstig oder zu theuer sind. Die Versuche beschränkten sich daher auf das schwefelsaure, salzsaure und salpetersaure Anilin. Stellt man diese Anilinsalze in vollkommen neutralem Zustande dar, indem man 1 Aequivalent Anilin in 1 Aequivalent der Säure (Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure) auflöst, so kann man die Lösung dieser Salze mit dem zweifach chromsauren Kali in der Kälte mischen, ohne dass sofort eine Reaction eintritt; die Mischung erhält sich sogar verhältnissmässig sehr lange ohne Veränderung. Ein mit diesem Gemisch getränktes und der Luft ausgesetztes Gewebe trocknet aus, ohne schwarz zu werden. Setzt man aber diesen neutralen Salzen einen schwachen Säureüberschuss zu, so conservirt sich ihre Mischung mit dem zweifach chromsauren Kali nicht mehr wie vorher; es erfolgt vielmehr die Reaction der zwei Salze um so schneller, je grösser die Säuremenge ist und tritt fast augenblicklich ein, wenn die Säure in grossem Ueberschuss ist. Danach kann man die Bildung des Schwarz nach Belieben beschleunigen oder verzögern, indem man dem Anilinsalze mehr oder weniger Säure beimischt. Man muss sich jedoch stets innerhalb gewisser Grenzen halten, welche sich nicht ohne Nachtheile überschreiten lassen. Wendet man nämlich eine zu neutrale Lösung an, so entwickelt sich die Farbe nur schwierig oder gar nicht. Bei einem zu grossen Säurezusatz bildet sich dagegen das Schwarz so schnell, dass den zwei Flüssigkeiten nicht Zeit bleibt, sich gut zu mischen und in die Poren des Gewebes zu dringen, und wenn man dabei unter dem Einflusse einer gewissen Wärme operirt, ist man auch der Gefahr ausgesetzt, die Faser zu verbrennen.

Die Säuremenge, welche erforderlich ist, damit die Reaction vollständig eintritt, erscheint auf den ersten Blick auffällig, es ist aber zu berücksichtigen, dass in dem Maasse, als die Oxydation des Anilinsalzes auf Kosten des zweifach chromsauren Kalis bewirkt wird, letzteres Salz basische Elemente

liefert, welche viel Säure sättigen. Bei einem schwachen Verhältniss von Säure muss daher in einem gegebenen Momente zwischen den angewendeten Substanzen eine Art Gleichgewicht bestehen, wobei die Reaction ganz unterbrochen wird. Die Oxydation würde folglich, wenn die Säure nicht im Ueberschuss vorhanden wäre, nur theilweise erfolgen und könnte in ihrer Entwickelung plötzlich innehalten. Trägt man jedoch, nachdem die Reaction zum Stillstand gekommen ist, auf einige Stellen des Gewebes Säure auf, so beginnt an diesen Stellen die Oxydationserscheinung und Entwickelung des Schwarz wieder. Vorläufige Versuche hinsichtlich des Säuerlichkeitsgrades der anzuwendenden Anilinsalze haben gezeigt, dass man auf die neutralen Salze ganz verzichten und Anilinlösungen verwenden muss, welche wenigstens 2 Moleküle Säure auf 1 Molekül Base enthalten. Der Concentrationsgrad der Lösungen ist ebenfalls von Wichtigkeit. Aus Ersparnissgründen muss man die Flüssigkeiten so verdünnt als möglich anwenden, ohne jedoch den Verdünnungsgrad zu erreichen, welcher für die Bildung des Schwarz nachtheilig sein könnte. Aber ganz abgesehen von der ökonomischen Frage ist die Anwendung concentrirter Anilinlösungen auch mit dem Uebelstande verbunden, dass dann die Farbe nicht mehr schwarz erscheint, sondern an der Oberfläche des Gewebes eine dicke Schicht mit violettem oder braunem Reflex bildet.

Mit Berücksichtigung dieser verschiedenen Beobachtungen hat Persoz die Zusammensetzung der anzuwendenden Anilinlösungen bestimmt, welcher zum Vergleich die Zusammenstellung der als neutral betrachteten Salze beigefügt ist.

Salzsaures Anilin.

	neutral	zweifach-sauer	dreifach-sauer
Salzsäure des Handels	10 Gr.	20 Gr.	30 Gr.
Anilin	10 „	10 „	10 „
Wasser	200 „	200 „	200 „

Schwefelsaures Anilin.

	neutral	zweifach-sauer	dreifach-sauer
Schwefelsäure des Handels	5 Gr.	10 Gr.	15 Gr.
Anilin	10 „	10 „	10 „
Wasser	200 „	200 „	200 „

Salpetersaures Anilin.

	neutral	zweifach-saurer
Salpetersäure des Handels	15 Gramm	30 Gramm
Anilin	10 „	10 „
Wasser	200 „	200 „

Das sehr saure Doppelsalz, das erhalten wird mit Schwefelsäure 20 Gramm, Salzsäure 20 Gramm, Anilin 20 Gramm, Wasser 200 Gramm kann man benützen, um das Braunroth auf Geweben zu erzeugen.

Die allgemeinen Folgerungen, welche Persoz aus seinen Versuchen ziehen konnte, sind folgende:

1) die Anwendung der neutralen Anilinsalze ist ganz zu verwerfen;

2) die zweifach-sauren Anilinsalze, besonders das zweifach-schwefelsaure, geben genügende Resultate; vom salzsauren Anilin giebt jedoch das dreifach-saure Salz bessere Resultate als das zweifach-saure;

3) die schwefelsauren Anilinsalze haben das Bestreben ein röthliches Schwarz zu geben, hingegen die salzsauren und salpetersauren ein Schwarz von violettem oder blauem Reflex;

4) ein Gemisch aus gleichen Raumtheilen von zweifach-schwefelsaurem und zweifach-salzsaurem Anilin, wobei diese zwei Bestrebungen sich das Gleichgewicht halten können, liefert vortreffliche Resultate;

5) es ist nothwendig, das zweifach-chromsaure Kali als ziemlich concentrirte Lösung anzuwenden; die benutzte enthielt nicht weniger als 80 Gramm Salz pro Liter.

Es ergiebt sich kein auffallender Unterschied in den Resultaten, wenn man das zweifach-chromsaure Kali vor oder nach den Anilinsalzen anwendet oder auch gleichzeitig mit denselben. Man kann also das Gewebe auf der Grundirmaschine mit der Lösung von zweifach-chromsaurem Kali vollkommen imprägniren und unmittelbar nachher die Anilinsalzlösung pulverisiren oder die beiden Salzlösungen in umgekehrter Ordnung anwenden, indem die Pulverisirung ebenfalls zuletzt geschieht, vorausgesetzt, dass die Flüssigkeiten recht gleichförmig aufgetragen werden und das Gewebe gleichmässig

durchdringen. Um diese Bedingungen zu erfüllen, musste man auf das gut gespannte Gewebe eine horizontale Bürste wirken lassen, welcher eine hin und hergehende Bewegung im verticalen Sinn ertheilt wird. Das Schwarz hat anfangs nicht die verlangte Farbe, sondern ist dunkelgrün, in Folge des Einflusses der sauren Mischung, womit das Gewebe getränkt ist. Um die Farbe in reines Schwarz überzuführen, braucht man nur, wie es für das gedruckte Anilinschwarz geschieht, das Gewebe in Wasser zu waschen und es dann in einem heissen Seifenbad zu passiren. — Ebenso wie man die Erzeugung des Schwarz beschleunigen kann, indem man das Verhältniss der Säure erhöhet, kann diess, und vielleicht vortheilhafter, geschehen, indem man das Gewebe der Wirkung der Wärme unterwirft. Zu diesem Zwecke dürfte es sich empfehlen, das Gewebe zuerst über heisse Platten und nachher in einer Art Dampfkasten circuliren zu lassen, um es unmittelbar danach waschen und in Seife passiren zu können. Es ist sehr wahrscheinlich, dass, wenn man vorher auf das Gewebe harzige oder fette Reservagen druckt, man leicht weisse Muster auf schwarzem Grund auf Trauerartikel erhielte. Das beschriebene Verfahren zum Schwarzfärben der Baumwollgewebe dürfte mit geringen Abänderungen hinsichtlich der anzuwendenden Substanzen auch gute Resultate auf Wollenstoffen geben. — Um das Grünwerden des auf Stoffe gedruckten Anilinschwarz zu vermeiden, schlägt R. Glanzmann vor, fertiges Anilinschwarz mit Albumin auf die Faser zu fixiren. Zur Darstellung eines solchen Anilinschwarz empfiehlt er unter anderem folgendes Verfahren: 100 Gramm Anilin, 400 Gramm doppelt-chromsaures Kali, 2 Ko. Wasser. Drei Stunden lang kochen, durch Decantiren waschen, auf einem Filter abtropfen lassen, so dass die feuchte Masse 300 Gramm wiegt. Dieselbe enthält 216 Gramm trockenes Schwarz, welches 53% Schwarz und 47% Oxyd enthält.

Das Färben der Seide.

Das Färben der Seide mit Steinkohlentheerfarbstoffen, mit alleiniger Ausnahme der Rosolsäure, und rosolsauren Salzen,

ist sehr einfach, da diese Faser in den meisten Fällen eine merkwürdige Verwandtschaft zu den hierher gehörigen Farbstoffen besitzt. Viele von ihnen, wie Anilinpurpur, Violin, werden durch Seide aus ihren wässerigen Lösungen so vollständig aufgenommen, dass die Farbstofflösung dadurch entfärbt wird. Es ist Thatsache dass das gleichmässige Färben desshalb erschwert wurde, weil die Seide mit zu grosser Begierde den Farbstoff der Lösung entzog. — Vor dem Färben wird die rohe Seide zuerst gefitzt, alsdann auf Stöcke gebracht. Inzwischen kocht man in einem Kessel in einer hinreichenden Menge Flusswasser 6 Ko. Marseiller Seife, bringt 50 Ko. rohe Seide hinein und zieht sie auf den Stöcken $1^1/_2$ Stunde lang bis an das Kochen herum. Alsdann nimmt man sie heraus, ringt sie ab, macht sie in lose Stränge, steckt sie in leinene Säcke, bestellt den vorher gereinigten Kessel wieder frisch mit Wasser und giebt nochmals 6 Ko. Marseiller Seife hinein. Ist die letztere aufgelöst, bringt man die Säcke mit der Seide ein und lässt $1^1/_2$ Stunde lang kochen, nimmt heraus und spült gut im fliessenden Wasser. Nach dem Spülen bringt man die Seide auf ein kaltes Wasserbad, dem man für jedes halbe Kilo Seide eine Tasse Essig zugesetzt hat. Man zieht eine halbe Stunde lang um und schreitet endlich zum Färben. Das Färben mit Fuchsin ist sehr einfach. Es bedarf nur des Einbringens der Seide in die wässerige Lösung der färbenden Substanz. Beim Auflösen kann ein wenig Essigsäure verwendet werden. Soll die Farbe einen bläulichen Ton besitzen, so ersetzt man beim Ausfärben den Essig durch etwas Schwefelsäure, bei sehr bläulichen Nüancen grundirt man mit Anilinviolet en pâte, und färbt dann erst mit Fuchsin aus.

Man kann aber auch die Seide erst in ein klares, kaltes Wasserbad bringen, einige Mal umziehen, nach und nach Fuchsinlösung zusetzen und bis zum Eintreten der Nüance anziehen lassen. Um eine gelbliche Nüance zu erreichen, setzt man etwas Essigsäure zu, während ein Zusatz von Weinsäure eine bläuliche Nüance hervorruft. Aus dem Färbebad genommen wird die Seide gespült, appretirt, und weiteres wie bekannt behandelt. Das Bad darf nur wenig lau sein, denn wendet man

gleich von vorn herein ein heisses Bad an, so riskirt man dass die Seide streifig werde. — Färbt man mit Anilinpurpur, Violin oder Roseïn, so wird die alkoholische Lösung des betreffenden Farbstoffes mit acht Theilen ihres Volumens heissen Wassers, dem vorher etwas Weinsäure zugesetzt worden war, gemischt, und in das ebenfalls angesäuerte Bad von kaltem Wasser gegossen. Nachdem die Mischung gut durcheinander gerührt, wird die Seide in das Bad gebracht und so lange darin gelassen bis sie die gewünschte Schattirung angenommen. Will man ein dunkleres Blau haben, so wird dem Bade entweder noch ein wenig Lösung von schwefelsaurem Jndigo hinzugefügt, oder die Seide wird vor dem Bade mit berliner oder einem anderen geeigneten Blau gefärbt. — Hier mag weiters erwähnt werden, dass Violin nie so schön färbt wie Anilinpurpur, ebenso erscheint Roseïn weniger in die Augen fallend als Fuchsin oder Magenta.

Nelkenroth, Cerise, Hortensie u. A., welche einen gelblicheren Farbenton als Carmoisin und bläulicheren als Ponceau besitzen, stellt man her, wenn man Seide möglichst roth färbt und dann mit Pikrinsäurelösung nach Bedarf übersetzt. Man darf jedoch nicht beide Farbstoffe auf einmal ins Bad geben, sondern muss erst mit Fuchsin färben, und erst nach dem Ausfärben ins Pikrinsäurebad eingehen.

Für Ponceau wird die Seide erst mit frisch gekochtem Orlean grundirt. Das betreffende Bad wird in der Art hergestellt, dass man Orlean erst in reinem Wasser so lange fein abreibt und abschlemmt, bis alle groben Theile verschwunden sind. Hierauf giebt man den geschlemmten Orlean in einen Kessel mit Wasser, setzt auf je 133 Gramm Orlean 200 Gramm Pottasche hinzu, bringt langsam zum Kochen, giesst die Abkochung durch ein feines Sieb in ein reines Gefäss und bewahrt zum Gebrauch. Man darf das Kochen nicht länger als eine Viertelstunde unterhalten, wie es auch rathsam ist, aus frisch gekochtem Orleanbade auszufärben. Man bringt die Seide in die genügend heisse Orleanbrühe und lässt sie darin bis sie orangegelb geworden. Sie wird sodann gut gewaschen,

wie wir bemerkt auf Essig gestellt und mit Fuchsinlösung, der etwas Essig zugesetzt ist, ausgefärbt.

Bei Violet wird die Waare nach dem Auskochen gewaschen und auf kaltes Wasser, welches mit Schwefelsäure sehr schwach angesäuert ist, gestellt; dann wird abgewunden und ausgefärbt. Das Ausfärbebad wird mit soviel Schwefelsäure versetzt, dass es schwach sauer schmeckt, worauf man in dasselbe einige Kasseten alter Seifenlösung bringt. Dasselbe wird kochend heiss gestellt; je blauer der Farbeton werden soll, um so heisser das Bad. Man zieht nun tüchtig um, setzt nach einiger Zeit mehr Farbstofflösung zu, falls noch nicht genug sein sollte. Hat man die Farbe des Musters erreicht, wäscht man gut aus, seift im lauwarmen Seifenbade, und stellt die Waare auf ein Bad, welches etwas Essig und Oel enthält. — Als Farbstoff dienen die verschiedenen Anilinviolets. Ganz blaue Farbstoffe stellt man aus Parme d'Anilin (ein sehr blaustichiges Violet) oder durch Zusatz von Anilinblaulösung dar. Ins Roth nüancirt man mit Fuchsinlösung.

Beim Blaufärben verfährt man wie beim Färben mit Violet, nur muss man mehr Schwefelsäure anwenden, und die Hitze des Bades, je nach Umständen, bis sogar zum Sieden treiben. Nach dem Färben wird weiter gut gewaschen, durch ein Schwefelsäurebad gezogen, und gespült, dann durch ein lauwarmes Bad genommen. Abermals gewaschen, wird die Seide zuletzt auf ein Bad gestellt, dem man etwas Essig und Oel zugesetzt hat. Man muss die Farbe hier wie bei Violet etwas voller halten, da sie beim Seifen heller wird.

Sehr schön, besonders bei künstlicher Beleuchtung, sind die auf Seide erzeugten, grünen Farben des Anilins. Die Seide wird wie üblich erst abgezogen, handvollgemacht, gespült und durch Wasser, das mit Schwefelsäure oder Essigsäure kaum merkbar sauer gemacht worden, durchgezogen, zweimal abgewunden, auf Stöcke gebracht und in die Jodgrünflotte eingetragen. Diese stellt man in der Art dar, dass man 500 Gramm Anilingrün en pâte (das Grün kommt auch pulverförmig im Handel vor), mit 6 Ko. 90% Spiritus, 1 Ko. Wasser und 83 Gramm Schwefelsäure unter Erwärmung zur Lösung bringt

und alsdann im Färben wie Anilinblau, bei einer Hitze von + 75° bis 87,5° C. behandelt; oder man wendet 500 Gramm bis 1 Ko. Alkohol auf 1 Ko. Anilingrün en pâte an und digerirt eine Zeit; hierauf fügt man 8 Ko. siedendes Wasser hinzu, welches mit 15 Gramm Schwefelsäure von 66° B. angesäuert ist. Man rührt gut durch einander und filtrirt durch ein Leinenfilter. Diese Auflösung dient zum Färben. Man säuert das Bad leicht mit Schwefelsäure an und färbt die Seide bei + 50° bis 75° C. Für dunklere Nüancen ist kochendes Wasser vorzuziehen. — Mit Anilingrün in Krystallen und flüssigem Anilingrün verfährt man ganz wie vor angegeben; bei der flüssigen Farbe fällt das Auflösen fort, auch muss hier gleich nach erfolgter Darstellung gefärbt werden, da sich das flüssige Grün mit der Zeit merklich und in unangenehmer Weise verändert. — Es ist unnöthig die Seide nach der Operation zu aviviren oder zu waschen. Man nüancirt mit Pikrinsäure. Will man bei helleren Nüancen zugleich eine Beschwerung der Seide erhalten, so wird die Seide zuvor mit Pikrinsäure ausgefärbt und durch ein Bleibad genommen, wodurch sich ein schwerlösliches pikrinsaures Bleioxyd auf der Faser niederschlägt. Nach sorgfältiger Spülung bringt man dann die Waare in die Grünlösung und färbt einfach aus.

Methylgrün auf Seide färbt man in dem durch Ammoniak alkalisirtem Wasser unter sehr langsamem Erhöhen der Temperatur und allmäligem Farbstoffzusatz aus und ruft die Farbe sofort in einem mit Schwefelsäure oder Essigsäure schwach angesäuerten Bade hervor. Nur wenn man langsam die Farbstofflösung zusetzt und ebenso langsam erhitzt, erschöpft man das Farbbad und arbeitet ohne Verlust an Farbstoff. Soll gegilbt werden, so geschieht dies im Säurebad mit wenig Pikrinsäure.

Wir wollen hier noch anfügen, dass P. Didier Seide ohne Wasser färbt und zwar in der Art, dass er die Farbstoffe in Alkohol, flüchtigen Kohlenwasserstoffen oder Schwefelkohlenstoff löst, als Mordant Harz verwendet, welches sich ebenfalls in den genannten Flüssigkeiten löst, und die harzigen fetten Stoffe dann durch Benzinbäder entfernt.

Das Drucken mit Anilinfarben.

Weniger wie in der Färberei finden die Anilinfarben, ausser Anilinschwarz, bei dem Zeugdruck Anwendung. — Der Farbstoff wird gewöhnlich im Alkohol, oder wenn thunlich, im Wasser gelöst und mit Eiweiss verdickt. Das Gewebe muss jedoch meistentheils früher gebeizt werden, damit man die durch die Farbe erzeugte Nüance modificiren und fixiren könnte. Das von Perkin und Gray empfohlene Bleioxyd- und später vorgeschlagene Zinnoxyd-Mordant ist ohne alle Einwirkung auf Anilinfarben. Crum bedient sich des Klebers und Caseïns. Man lässt den bei der Darstellung der Weizenstärke zurückbleibenden Kleber in einem Gefässe bei gewöhnlicher Sonnenwärme so lange stehen, bis derselbe seinen zähen Charakter verloren und in eine halbflüssige Substanz übergegangen ist, die man dann mit Wasser je nach dem entsprechenden Verhältnisse mischt.

Die baumwollenen und wollenen Zeuge werden mit dem entsprechenden verdünnten Kleber bedruckt oder auf sonstige Weise imprägnirt, dann getrocknet, gedämpft oder der Einwirkung erhitzter, mehr oder weniger feuchter Luft ausgesetzt und endlich im kalten Wasser gespült.

Nun wird das Zeug mit dem Anilinfarbstoff nach der gewöhnlichen Art ausgefärbt oder bedruckt, wonach man in letzterem Falle das Zeug zur Befestigung der Pigmente nochmals dämpft. — Was das Caseïn anbelangt so wird dasselbe in einer alkalischen Lösung angewendet, die man dadurch bereitet, dass man 500 Gramm Laktarin (Käse aus gewöhnlicher Buttermilch), mit 1 Ko. 250 Gramm Wasser und 750 Gramm Aetznatronlösung von 1,080 spec. Gew. bei mässiger Wärme digerirt. Nachdem man das Zeug mit dieser Mischung bedruckt oder geklotzt hat, färbt oder bedruckt man es mit den oben genannten Farbstoffen in gleicher Weise wie bei der Anwendung des Klebers. Wenn man blässere Farben zu erhalten wünscht, so kann man das Aetznatron durch kohlensaures Natron ersetzen. Es ist erklärlich, dass diese mit Kleber und Caseïn mordanisirten Farben nicht ächt sind, weil sich ihr

Bindemittel, Kleber und Caseïn, in alkalischen Bädern (Kali, Natron, Ammoniak) oder in Seifenbädern wieder löst.

R. D. Kay verwendet zum Auflösen des in Wasser unlöslichen Farbstoffes Oele oder Oele mit Alkalien, oder Weinsteinsäure u. s. w. und druckt den so gelösten Farbstoff mit Albumin (aus Eiern oder Blut) verdickt auf. Nach dem Trocknen wird die Waare gedämpft; statt des Dämpfens kann man sich auch durch heisses Wasser allein oder durch salz- oder schwefelsäurehaltiges Wasser helfen, indem man die Zeuge hindurch passiren lässt. Zuletzt zieht man die Waare noch durch ammoniakalisches Wasser oder durch mit Ammoniak geschwängerten Wasserdampf, wodurch die Farbe besser entwickelt wird.

Dahms und Barkowski empfehlen zum Färben von Baumwolle mit Fuchsin und Violet folgendes Oelbad, bestehend aus 750 Gramm Olivenöl und 62 Gramm Schwefelsäure, welche Mischung in 1 Ko. Weingeist aufgelöst wird.

Nach einer anderen Mittheilung besteht diese jetzt am meisten gebräuchlichste Beize aus 500 Gramm Baumöl, 66,5 Gramm Schwefelsäure, 25 Gramm Weingeist, welche Bestandtheile man innig mischt und vor dem Gebrauche mit 5 Ko. Wasser verdünnt.

Weit billiger als die Oelbeize, mit welcher übrigens keine ganz zufriedenstellenden Resultate erzielt worden, und die bekannte Kleberbeize ist die Seife für Baumwolle. Zu 10 Ko. Baumwollgarn verwendet man 500 Gramm Talgseife, die in der hinreichenden Menge Wasser gelöst wird. Man behandelt die Baumwolle zu dem Bade einige Zeit in dem heissen Seifenwasser, trocknet erst ohne zu spülen, und nimmt das Spülen erst vor ehe sie ins Farbebad kommt. Das Seifenbad lässt sich mehrmals benützen; es ist nur nöthig, jedesmal etwas Seife hinzuzusetzen. Die Seife ist nicht allein weit billiger als die Oelbeize, sondern auch fast von grösserem Erfolge für die Farben. Letztere lassen nichts zu wünschen übrig.

Als bestes Mordant für die Anilinfarbstoffe empfiehlt sich Gerbsäure für sich allein oder in vereinter Anwendung mit Leim. Für das Drucken besteht die einfachste Methode darin, Auflösungen von Anilinviolet oder Anilinroth mittelst Gerb-

stoff zu fällen; man erhält so einen violetten oder rothen Lack, welchen man auf einem Filter sammelt, auswäscht und bei gelinder Wärme trocknen lässt. Der trockene Lack wird in Essigsäure, Alkohol oder einem Gemisch beider gelöst und die Lösung mit Traganth oder arabischem Gummi oder mit Stärkmehl, das mit Essigsäure zu Kleister gekocht ist, verdickt. Die mit der Farbe bedruckten Gewebe werden gedämpft. Da der gefärbte Lack im Wasser unlöslich ist, so wird er durch das nachherige Waschen der Zeuge nicht mehr ausgezogen. Das höchst einfache Verfahren erfordert jedoch grosse Sorgfalt und besondere Vorsichtsmaassregeln, damit die Farben weder matt noch ihre Nüancen verändert werden. — In gewissen Fällen werden die Gewebe vor dem Drucken vorbereitet, nämlich mit Thonerde- oder Zinnoxydbeize, oder durch Tränken mit einer verdünnten Auflösung von Kleber, Lactarin, Leim oder sogar einem Metallsalze, z. B. Bleizucker, Quecksilbersublimat, Brechweinstein etc. — Soll der Farbstoff durch Färben befestigt werden, so bedruckt man vorerst alle Stellen des mit Zinnoxyd vorbereiteten Gewebes, welche gefärbt werden müssen, mit Gerbstoff und befestigt diesen durch Dämpfen und Waschen der Zeuge. Wenn man hernach in einem Bad von Anilinviolet oder Anilinroth färbt, so verbindet sich der Farbstoff mit dem Gerbstoff zu einem unlöslichen violetten oder rothen Lack, während die nicht mit Zinnoxyd vorbereiteten Stellen des Gewebes den Farbstoff nur sehr schwach anziehen. Anstatt reinen Gerbstoffs kann man Absude von Galläpfeln, Sumach, oder Gerbstoff in Verbindung mit Fetten, Harzen, Kleber anwenden. Solche Verfahren sind Verfahren von N. Lloyd und J. Dale in Church. Man versetzt $4^1/_2$ Liter Gummiwasser mit 240 bis 300 Gramm reinem Gerbstoff und der nach der beabsichtigten Nüance erforderlichen Menge Anilinviolet oder Anilinroth. Nach dem Aufdrucken der Farbe dämpft man die Zeuge bei einem Druck von $^1/_{15}$ bis $^1/_{12}$ Atmosphären. Dann passirt man dieselben durch ein Bad, welches $13^1/_2$ Gramm Brechweinstein per Liter enthält und auf + 45 bis 85° C. erhitzt ist, hernach wäscht und trocknet man sie.

Oder man bedruckt bloss die verdickte Gerbstofflösung

auf (133 Gramm Gerbstoff per Liter Gummiwasser für eine dunkle Nüance, und 20 bis 27 Gramm für eine helle Nüance). Nach dem Drucken dämpft man eine Stunde lang und passirt hernach in einem Bad von Brechweinstein. Man wäscht gut und schreitet zum Färben in einem schwach sauer gemachten Bad von Anilinviolet oder Anilinroth, welches man allmälig und langsam bis zum Kochen erhitzt und etwa 20 Minuten lang im Sieden erhält. Wenn nach dem Waschen der Grund noch schwach gefärbt ist, so bleicht man ihn durch eine Passage in schwachem Chlorkalk, worauf man eine Seifenpassage folgen lässt.

Nach dem Verfahren von Th. Brooks wendet man Anilinfarben zugleich mit den Krappfarben im Zeugdruck auf folgende Weise an: Um ein Gewebe durch Druck mit den verschiedenen Anilinfarben und zugleich mit den Krappfarben zu versehen, hat man bisher die Mordants für beide Arten von Farben in zwei besonderen Operationen angebracht. Das Verfahren, auf welches der Vorgenannte in England ein Patent erhielt, besteht darin, dass man die Mordants für beide Arten von Farben gleichzeitig anbringt und dadurch an Zeit und Arbeit erspart. Die für Krapp, Garanzin, Alizarin u. s. w. anzuwendenden Mordants sind dieselben, wie sie gewöhnlich für diese Farbstoffe angewendet werden. Die Mordants für die verschiedenen Anilinfarben sind 1) essigsaures Zinn (acetate of tin), 2) eine Präparation von Zinn, verbunden mit Gerbsäure, und 3) eine Präparation von Gerbsäure. Eine geeignete Art, diese Erfindung einzuführen, ist folgende: Die Mordants für Krapp, Alizarin oder Garanzin und andererseits das essigsaure Zinn werden mit Senegalgummi oder einer anderen Substanz verdickt, auf den resp. Walzen oder Druckmodellen angebracht und dann in einer und derselben Operation aufgedruckt. Nach dem Druck wird das Gewebe entweder gedämpft oder nicht und darauf gelüftet oder nicht. Man fixirt die Mordants nun in derselben Weise, wie es gewöhnlich bei Krappfarben geschieht, unter Zusatz von Kalk und einer Lösung von arsensaurem Kali oder von phosphorsaurem oder kieselsaurem Natron oder Kalk bei

einer Temperatur von 70 bis 82° C. Nach dem Waschen in Wasser wird dieser Process, in der bei Krappfarben üblichen Art wiederholt. Die Waare wird nun in einen Färbekasten gebracht, welcher mit kaltem Wasser gefüllt ist, dem man Gerbsäure oder gerbsäurehaltige Stoffe zugesetzt hat, deren Menge je nach dem Muster und ihrem Gehalt an Gerbsäure variirt. Auf ein Stück von 26 Yards rechnet man ungefähr eine Unze (= 31 Gramm) Gerbsäure; die Flüssigkeit wird nun während einer halben Stunde nach und nach auf 49 bis 54° C. erhitzt; man bringt dann den Krapp, das Garanzin oder Alizarin und den etwa bei diesen Farbstoffen gewöhnlich angewendeten Zusatz hinzu, erhitzt während einer Stunde nach und nach zum Siedepunkt und unterhält das Sieden 20 Minuten lang. Die Waare wird dann herausgenommen, mehrere Male im Wasser gewaschen, sodann in gewöhnlicher Art geseift und wieder gut gewaschen. Man bringt sie darauf wieder in einen Färbekasten, fügt dem in demselben enthaltenen Wasser die anzuwendende Anilinfarbe hinzu und erhitzt das Färbebad während einer Stunde bis zum Siedepunkt. Die Waare wird sodann wieder herausgenommen, gut gewaschen, je nach der verlangten Nüance entweder geseift oder nicht, getrocknet, von der in den Grund geschlagenen Farbe befreit und weiter in gewöhnlicher Art behandelt. Das vorstehende Verfahren kann auch angewendet werden, wenn man eine Mischung von Zinnoxyd oder von einem Zinnoxydsalz mit Gerbsäure oder gerbsäurehaltigen Substanzen, verdickt mit Senegalgummi oder einer anderen Substanz, zugleich mit dem gewöhnlichen Mordant für Krapp, Garanzin oder Alizarin verwendet, indem man nachher in beschriebener Art verfährt mit Ausnahme des Zusatzes von gerbsäurehaltigen Stoffen und des halbstündigen Kochens. Wenn man Gerbsäure oder gerbsäurehaltige Stoffe mit Senegalgummi oder einer anderen Substanz verdickt, zugleich mit dem Mordant für Krapp u. s. w. gedruckt hat, wird die Waare gedämpft, gelüftet oder nicht, zum Fixiren mit einem Antimonsalz und den gewöhnlichen Kuhkothsurrogaten behandelt und endlich in beschriebener Art in Krapp und den Anilinfarben ausgefärbt.

Verfahren von John und Thomas Miller in Springfield Works. Man bereitet einen Auszug von Galläpfeln, indem man 500 Gramm derselben mit 3 Ko. 790 Gramm Essigsäure von 8° Tw. digerirt. Eine gewisse Menge dieses Auszuges wird genommen und im Verhältniss zum Grade der Dunkelheit der zu erzeugenden Farbe mit Wasser verdünnt. Das Gewebe wird mit dieser Flüssigkeit imprägirt und dann getrocknet. Man kann auch eine andere beliebige Gerbsäurelösung anwenden. Die Zubereitung der Farbe geschieht folgendermaassen: man nimmt zinnsaures Natron oder Kali, behandelt es mit Weinsäure und fügt einen schwachen Ueberschuss von Essigsäure zu. Dieser Lösung wird soviel Farbstoff zugesetzt als für die verlangte Nüance nothwendig ist, worauf man die Mischung mit Gummi, Stärke oder einer anderen geeigneten Substanz verdickt. Mit dieser Farbe wird das vorher mit Gerbsäure behandelte Gewebe bedruckt. Nach dem Drucken dämpft man in gewöhnlicher Weise, wodurch die Farbe entwickelt und dauerhaft gemacht wird. Nach einer anderen Manier passirt man das Gewebe zunächst durch eine Seifenlösung (250 Gramm auf 3 Ko. 790 Gramm Wasser). Es wird sodann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und nach dem Waschen getrocknet, worauf es zum Druck bereit ist. Die Farbe wird in diesem Falle auf folgende Art hergestellt: Man mischt eine Lösung von Bleizucker in Wasser, und zwar nimmt man 373 Gramm Bleizucker auf je 3 Ko. 790 Gramm Wasser, was aber je nach der Menge des anzuwendenden Farbstoffes verschieden ist. Dieser Lösung wird der Farbstoff in der erforderlichen Menge zugefügt, worauf man die Mischung mit Gummi oder Stärke verdickt. Nachdem das Gewebe mit dieser Mischung bedruckt ist, wird es gedämpft.

R. Gratrix und Paraf-Javal bilden erst eine Verbindung des zu verwendenden Anilinfarbstoffes mit Gerbstoff, verdicken mit arabischem Gummi und drucken sie auf die mit Zinnoxyd vorbereiteten Gewebe auf; oder sie drucken eine verdickte Lösung von Galläpfeln auf, wobei sich an diesen Stellen eine Verbindung von Gerbstoff mit Zinnoxyd bildet, und

passiren sodann das Gewebe durch eine saure Lösung eines Anilinfarbstoffes.

Erstes Verfahren. — Um die Verbindung von Gerbstoff mit dem Farbstoff herzustellen, setzt man zu einer Lösung von Anilinblau, Anilinroth etc. soviel einer starken, frisch bereiteten Galläpfelabkochung als zur Fällung des Farbstoffes nothwendig ist. Den Niederschlag wäscht man aus und trocknet ihn (oder nicht), je nach Erforderniss. Er wird in Alkohol, Holzgeist, Essigsäure etc. wieder aufgelöst, mit Gummi verdickt und kann auf Gewebe, welche mit Zinnoxyd vorbereitet sind, aufgedruckt werden. Nach dem Drucken wird die Waare gedämpft und später gewaschen, mit oder ohne Anwendung von Seife, was von der Art der Farbe abhängt. Die rothe Farbe erfordert insbesondere eine Behandlung mit Seife.

Zweites Verfahren. — Man druckt auf die mit zinnsaurem Natron vorbereitete Waare eine Lösung von Galläpfeln oder eines anderen gerbstoffhaltigen Materials (welche für eine dunkle Farbe um so concentrirter sein muss), mit Gummi entsprechend verdickt auf. Die Waare wird alsdann gedämpft, indem man anfänglich Dampf von niedrigem Drucke und zuletzt solchen von 8 bis 10 Pfund Druck pro Quadratzoll anwendet. Hiernach wird sie vom Gummi gereinigt, oder wie beim Krappfarbendruck, Lösungen von arsensaurem Kali oder Natron oder von Wasserglas zur Anwendung gebracht; sie ist alsdann, nachdem sie gut gewaschen wurde, zum Ausfärben fertig. Das Färben geschieht in einem gewöhnlichen Krappfärbekessel, der mit Wasser gefüllt ist, welches schwach mit Essigsäure angesäuert und bis auf + 60° C. erhitzt wurde. Man geht mit der Waare ein, indem man nach und nach den nöthigen Farbstoff, der vorher in Essigsäure oder einem passenden Mittel gelöst ist, zugiebt. Sobald sämmtlicher Farbstoff zugegeben ist, erhitzt man nach und nach zum Kochen, damit die Farbe schön und klar wird. Der weisse Grund der Waare zeigt sich schwach eingefärbt, und diese wird, um das Weiss wieder rein herzustellen, mit Wasser gekocht, das schwach mit Essigsäure, Schwefelsäure oder einer andern Säure, je nach der Farbe, angesäuert ist. Seife oder Kleie

kann ebenfalls angewendet werden. Diese Operation wiederholt man so oft, bis das Weiss genügend rein ist. Die Waare braucht dann nur noch gewaschen zu werden.

Austerlitz behandelt das Zeug zuerst in einer Leim- oder Gelatinelösung, dann in einer solchen von Tannin, wodurch sich gerbsaures Tannin auf der Faser befestigt. Die Farben fallen viel fetter aus und man bedarf erheblich weniger Tannin.

Eine billige Druckfarbe für Anilinfarben auf Baumwolle bereitet man aus einer schwachen Abkochung von Leim, indem man auf jeden Liter Wasser 50 Gramm anwendet. In diese Flüssigkeit tröpfelt man soviel von einer Auflösung von doppeltchromsaurem Kali, dass dieselbe dadurch strohgelb wird. Dieser Masse fügt man so viel von der Auflösung irgend eines Anilinfarbstoffes hinzu als zur Herstellung der Farbmasse ausreicht und verdickt nun nach Bedürfniss mit Stärke oder gebrannter Stärke und Dextrin. Mit dieser Druckmasse kann direkt gedruckt werden. Nach dem Druck wird die Waare einige Stunden ans Licht gehängt. Das Tageslicht hat die Eigenschaft, den mit chromsaurem Kali versetzten Leim unlöslich zu machen, und es werden daher die bedruckten Stellen durch die Belichtung fixirt. Jedenfalls ist der Leim die billigste bisher bekannte Fixirungssubstanz. Nach dem Belichten und Drucken ist die Operation vollendet. An Stelle des Leims kann auch eine Auflösung von Caseïn in wenig Ammoniak benutzt werden.

Wir bemerken hier, dass sich das Albumin beim Zeugdruck weder durch Leim noch durch Gummi oder Caseïn ersetzen lasse. Die Gummiarten, welche zum Verdicken des Anilinroths gebraucht werden, besitzen zum Theile die Eigenthümlichkeit, die rothe Farbe in violette umzuwandeln und zwar schreitet die Umwandlung um so rascher vor, je länger das Gummi mit dem Anilinroth in Berührung ist. Am wenigsten wirken die weissen Sorten des Senegalgummi ein, am meisten aber die ägyptischen Gummisorten. Alkalien verzögern die Wirkung ohne sie ganz aufzuheben, Eiweiss verhindert, selbst in kleiner Menge zugesetzt, die Umwandlung. Bulard schreibt diese

Umwandlung einer in den gefärbten Gummisorten enthaltenen dem Catechu ähnlichen Substanz zu, welche auf das Anilinroth reducirend einwirkt und dasselbe dadurch in Anilinblau verwandelt. Das Albumin wirkt dadurch conservirend, dass es den Gerbstoff unlöslich und somit unwirksam macht.

Swann will die Eigenschaft der Chromoxydsalze benutzen, arabisches oder Senegalgummi sowie Leim unlöslich zu machen. In eine Auflösung von Gummi oder Leim in Wasser bringt man danach die Auflösung einer Anilinfarbe und fällt mit einer Lösung von schwefelsaurem Chromoxyd oder noch besser von Chromalaun, welche auf 100 Theile Wasser 5 Theile Chromalaun enthält. Man mischt 1 Theil dieser Lösung mit 10 Theilen der gefärbten Gummilösung, wodurch eine gefärbte Verbindung entsteht.

Zum Verdicken von Anilindruckfarbe sowie gleichzeitig zum Fixiren und Aviviren derselben benutzt J. Clayton eine aus Leim, Terpentin, Blutalbumin und Wasser auf folgende Weise bereitete Masse. Es werden 2 Ko. Leim in 11 Liter Wasser unter Umrühren gelöst, die Lösung auf 9 Liter eingekocht und dann 9 Liter Terpentin zugesetzt. Hierauf kocht man wieder, lässt auf 44° C. abkühlen, setzt 18 Liter Blutalbumin, das in Wasser, Buttermilch oder Blut gelöst ist, zu, mischt gut um und rührt etwa 4 Stunden lang durch einander. Beim Gebrauch mischt man diese Masse zu gleichen Theilen mit Blutalbuminlösung, die etwa 500 Gramm auf 3 Liter enthält und setzt dazu die entsprechende Anilinfarbe.

Nach F. E. Hunt wird das zu färbende Garn oder Gespinnst nach vorangegangenem Bleichen und sonst üblicher Vorbereitung in ein Gemisch von Leim, Thonerdeacetat und Wasser gelegt, dann in heissen Kammern getrocknet, darauf mit trockenem Dampf behandelt und schliesslich durch ein kochendes Wasserbad und dann durch eine heisse, dünne Lösung von Tannin gezogen und getrocknet. Das Thonerdesalz-Leimbad besteht aus: Leimlösung (1 Theil Leim und 10 Theile Wasser) 753 Theilen, Thonerdeacetat von 22° Tw. 94 Theilen, Wasser 753 Theilen.

Die Menge des Tannins wechselt von 62 bis 124 Gramm auf je 1 Ko. 865 Gramm des zu färbenden Materials. Nach dieser Behandlung ist das Garn etc. zum Färben mit Anilin bereit.

Nach dem Perkin patentirten Verfahren werden Anilinpurpur, Violet, Bleu de Lyon, Magenta auf nachstehende Weise am besten auf Gewebe aufgedruckt: Zu Anilinpurpur und Violet. Man macht eine Mischung aus 100 Theilen essigsaurer Thonerde, deren Lösung 10° B. zeigt und 80 Theilen arsenigsaurem Natron, hierzu setzt man unter Umrühren entweder die Farbstoffe als feuchten Niederschlag (oder in Lösung), doch so, dass derselbe 16 Theilen im festen Zustande entspricht. Nach dem Zusatz des Farbstoffs werden die bekannten Verdickungs-Mittel wie Gummi, Stärke etc. hinzugesetzt und nach dem Aufdrucken auf die Stoffe mit diesen die bekannten Farbeoperationen vorgenommen; auf ähnliche Weise wird bei Magentaroth verfahren, nur dass auf 100 Theile essigsaure Thonerde 136 Theile arsenigsaures Natron angewandt werden.

Paraf verwendet zum Fixiren von Farbstoffen, namentlich der Anilinfarben, auf Baumwolle und anderen Zeugen arsenige Säure in ihrem gleichen Gewicht Glycerin gelöst. 10 bis 12 % von dieser Lösung, sowie gleichviel essigsaure Thonerde, werden zu der mit Stärke verdickten Anilinfarbe zugesetzt, dann wird gedruckt, 1/2 Stunde lang gedämpft und schliesslich das Zeug durch lauwarmes Seifenwasser passirt.

Auf Baumwolle und Halbwolle erhält man dunkelrothe Nüancen, wenn man 60 Gramm Fuchsincarmin in 30 Gramm Essigsäure und 30 Gramm Weingeist löst, 1/4 Liter kochendes Wasser zusetzt und durch Leinen filtrirt. Wenn die Lösung erkaltet ist, so rührt man 1/4 Liter Gummiwasser (1 Ko. per Liter Wasser) und 3/4 Liter Albuminverdickung (5 Gramm per Liter) hinzu.

Schrader verfährt beim Bedrucken von Carmoisin und rosenrother Grundfarbe aus flüssigem rothen Anilin mit schwarzen Mustern in folgender Weise: (für 1/4 Stück breiten Merino, Möbelstoff, Flanell, Golgas und Filz bedarf man 6 Ko. 250 Gramm an Gewicht).

a) Das Färben der Carmoisin- und rosenrothen Farben geschieht folgendermaassen: Ein zinnerner, kupferner oder eiserner emaillirter Kessel oder eine Dampfkufe wird mit reinem Wasser gefüllt, die Flüssigkeit scharf handheiss erhitzt, derselben dann 133 Gramm flüssiges rothes Anilin (Rosanilin) zugesetzt und hierauf die nach bekanntem Verfahren gereinigten und genässten Zeuge hineingebracht. Nachdem dies geschehen, lässt man sie auf die bekannte Weise bei steigender Hitze bis zum Kochen eine halbe Stunde lang fortwährend darin herumarbeiten und nach 15 bis 20 Minuten lang gelind darin kochen; hierauf herausgenommen, spült und trocknet man sie, worauf sie zum Bedrucken geschickt sind.

b) Bei der Bereitung des schwarzen Tafeldrucks lässt man in einem kupfernen oder eisernen Kessel in kochendem Wasser soviel Blauholzextrakt lösen, bis die Flüssigkeit 8° B. zeigt, verdickt nach bekanntem Verfahren mit 500 Gramm Weizenstärke, 250 Gramm gebrannter Stärke (Leiogomme) auf 4 Ko. und setzt dann der bis zur Handwärme abgekühlten Flüssigkeit noch 133 Gramm Alaun, 133 Gramm Eisenvitriol, 133 Gramm salpetersaure Eisenlösung und 100 Gramm Indigokarmin hinzu, rührt die Druckfarben bis zum völligen Erkalten und wendet sie hierauf an.

Vor mehreren Jahren erregte im Wolldruck eine Entdeckung Sensation; die Erzeugung schöner weisser Muster auf anilinfarbenem Druck. Man überzeugte sich bald, dass auf den Stellen, welche weiss werden sollten, die Anilinfarben in die entsprechende Leukanilinverbindung übergeführt und diese durch Dämpfen und Waschen vom Zeuge entfernt wurden. Als reducirendes Mittel wurde Zinkstaub in Verbindung mit Ammoniak angewandt. Die Methode rührt von Durand her.

Dangevillé und Gantin haben zum Enlevagedruck für Anilinfarben gerade das entgegengesetzte Verfahren eingeschlagen. Sie zerstören die Farbe durch Oxydation und benutzen zu dem Ende die Uebermangansäure, welche sie mit Kaolin, mit Pfeifenthon oder mit Kieselerde verdickt aufdrucken. Zur Darstellung von Uebermangansäure versetzen sie käufliches übermangansaures Kali mit verdünnter Schwefelsäure

in geringem Ueberschuss. Die Lösung wird dann mit so viel Wasser versetzt, dass ihr Gehalt an Mangansäure, je nachdem die zu entfernende Farbe mehr oder weniger dunkel ist, 1 bis 6 % übermangansaures Kali entsprechen würde. Beim Drucken dürfen hierbei keine organischen Verdickungsmittel, sondern nur Kaolin oder Thonerde angewendet werden. Die Reaktion findet sofort statt und giebt zur Bildung farbloser Körper und von Mangansuperoxyd Veranlassung, die durch einmaliges Passiren durch verdünnte schweflige Säure entfernt werden können. Enthält das gedruckte Zeug Farben, die, wie Corallin, durch schweflige Säure entfärbt werden, so könnte letztere durch ein Gemisch von Salzsäure und Zinnsalz ersetzt werden. Dangevillé und Gantin geben an, dass bei der Durand'schen Methode der Uebelstand nicht immer leicht zu vermeiden gewesen sei, das Leukanilin völlig vom Zeuge zu entfernen und letzteres daher an der Luft die Farbe wieder erhalten hätte. Dieser Uebelstand ist allerdings öfters vorgekommen, jedoch nur dann, wenn nicht vorsichtig gearbeitet worden ist.

Dampfviolet mit „Indisin" färbt man in folgender Weise: 180 Gramm Albumin werden in 8 Liter Wasser gelöst, der Kattun wird mit dieser Lösung geklotzt, sodann an der Luft getrocknet. Nun werden $1^1/_2$ Liter conc. Indisin (Violet), $8^1/_2$ Liter Gummiwasser und $^1/_2$ Liter Essigsäure von 4° B. in einem irdenen Gefäss gut durchgerührt, und es wird diese Farbe dann auf das oben mit Albumin präparirte Zeug gedruckt, später gedämpft und gewaschen. Die Schönheit des Violets und die Beständigkeit gegen das Sonnenlicht lassen nichts zu wünschen übrig.

Schrader verfährt beim Bedrucken violetter Grundfarben aus flüssigem Anilinviolet mit schwarzen Mustern wie folgt: (für 1 Stück $^7/_4$ breiten Merino, Möbelstoff, Flanell, Filz bedarf man 6 Ko. 250 Gramm an Gewicht).

a) Beim Färben der violetten Farbe verfährt man folgendermassen: Einen zinnernen, kupfernen oder eisernen emaillirten Kessel oder auch eine Dampfkufe füllt man mit reinem Wasser, erhitzt die Flüssigkeit scharf handheiss und setzt der-

selben 133 Gramm flüssiges Anilinviolet und 66,5 Gramm Schwefelsäure zu, welche letztere früher mit 500 Gramm Wasser verdünnt worden ist. Die gereinigten und genässten Zeuge werden eingebracht, bei steigender Hitze bis zum Kochen eine halbe Stunde lang fortwährend herumgearbeitet, dann herausgenommen, gespült, getrocknet, gepresst und bedruckt. Harte oder fest gewebte Stoffe lässt man nur einige Minuten *lang* gelinde darin kochen.

b) Das Bedrucken der beliebigen Muster mit schwarzem *Tafeldruck* wird, wie schon früher erwähnt (Seite 393), ausgeführt.

Lila-Grundfarben aus Anilinviolet färbt man auf dieselbe Art und Weise wie vorangegeben worden ist, nur dass weniger Anilinviolet in Anwendung gebracht wird. In der Praxis lässt sich das gleichfalls und zwar sehr einfach erreichen.

Das Blauviolet aus Pourpour française färbt man in der *Art*, dass man zuerst in ein kupfernes, verzinntes oder eisernes emaillirtes Gefäss 4 Ko. reines Wasser bringt, und zu dieser *Flüssigkeit* nach und nach zusetzt 16 Gramm Schwefelsäure, 33 Gramm Oxalsäure, die in 250 Gramm Wasser gelöst wurde und dann noch 33 Gramm Pourpour française hinzu, erhitzt hierauf allmälig unter fortwährendem Umrühren mittelst eines Glasstabes bis zum Kochen, in welchem Zustande man dieselbe 15 Minuten lang gelinde erhält; alsdann lässt man abkühlen und filtrirt durch einen Filztrichter. Zum Färben *von Violet* bedient man sich der Lösung in der Art, dass man ein Tannenholzgefäss mit heissem Wasser füllt, einige *Loth* Salmiakgeist und hierauf obige Lösung zusetzt und darin 15 bis 20 Minuten lang färbt, dann herausnimmt und spült. — Lilafarben erzeugt man durch Anwendung einer geringeren Menge der Lösung. — Um die Abkochung zum Zeugdruck zu verwenden, setzt man derselben etwas Salmiakgeist zu, *verdünnt* mit Senegalgummi oder Traganth und bedruckt hierauf die Zeuge.

Anilinviolet auf Wolle druckt man auf vorher mit Tannin oder Gerbsäure gebeizte Stücke mit folgender Mischung: 40 Gramm Anilinviolet en pâte werden in einer Mischung

von 25 Gramm Weingeist und 25 Gramm Essigsäure gelöst; hierauf wird 1 Liter Gummiwasser zugesetzt.

Auf Halbwolle und Baumwolle nimmt man 4 Gramm Anilinviolet en pâte, 30 Gramm Weingeist, 20 Gramm Essigsäure, $^1/_2$ Liter kochendes Wasser, $^1/_8$ Liter Gummiwasser (1 Ko. per Liter Wasser), $^3/_4$ Liter Albuminverdickung (500 Gramm per Liter). Soll die Farbe ins Blaue nüancirt werden, so wird nach Bedürfniss Ultramarin zugesetzt.

Zur Bildung von echt blauen und echt grünen Mustern durch Druck, nimmt man 10 Theile Anilin, die mit 12 bis 15 Theilen Salpetersäure übersättigt werden, welche letztere mit ihrem 6- bis 8fachen Gewichte Wasser verdünnt ist, verdickt mit Gummi oder Dextrin und fügt noch 10 Theile Zucker und 4 bis 8 Theile feingeriebenes chlorsaures Kali (besser jedoch chlorsaures Natron, welches löslicher ist) hinzu. — Folgende Verhältnisse geben sehr hübsche Resultate: 10 Theile Anilin, 12 Theile Salpetersäure, 50 Theile Wasser, 4 Theile Zucker, 2 bis 4 Theile chlorsaures Natron und eine genügende Menge Gummi, oder 10 Theile Anilin, 50 Theile Salzsäure, 50 Theile Wasser, 4 Theile Zucker, $1^1/_2$ bis 3 Theile chlorsaures Natron und eine hinreichende Menge Gummi. — Die so bereitete Farbe überlässt man in der Kälte sich selbst, bis sie eine bläuliche oder grünliche Farbe anzunehmen anfängt, wodurch der Beginn der Reaktion angezeigt wird. Die Farbe ist noch vollkommen durchscheinend. Man druckt sie auf Baumwollzeug auf. Wird dasselbe der Luft ausgesetzt, so färbt es sich mehr und mehr und man erhält nach 24 bis 36 Stunden ganz dunkelgrüne, schöne Dessins. Um die Farbe zu fixiren, braucht man nur bei einer gelinden Temperatur zu trocknen. Nimmt man die Waare durch schwach angesäuertes Wasser, so bleiben die Dessins grün; nimmt man dagegen Kalkwasser oder ein schwach alkalisches Bad, so geht die grüne Farbe in ein mehr oder weniger violettes Blau über. Bringt man diese blauen Dessins wieder mit einer Säure in Verbindung, so werden sie augenblicklich wieder grün; nimmt man dann wieder durch Kalkwasser oder sonst eine beliebige Auflösung von Alkali, so stellt sich die blaue Farbe von

Neuem ein. Hieraus wird erklärlich, dass ein naher Zusammenhang zwischen dem grünen und blauen Farbstoff besteht, und dass die Verschiedenheit der Farbe davon abhängt, ob die Flüssigkeit sauer, neutral oder alkalisch ist. Im neutralen Zustande ist der Körper blau, unlöslich im Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien. Bringt man ihn mit einer sehr verdünnten Säure in Berührung, so verwandelt sich das Blau unmittelbar in Grün, die Alkalien führen das Grün wieder in Blau und selbst in Blauviolet über. Dieses Anilinblau ist eine echte Farbe; es widersteht vollkommen den Seifen und der Einwirkung des Lichtes. Ein anilinblau gefärbtes Stück Zeug wurde vier Wochen lang der direkten Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt, ohne dass die Farbe merklich alterirt worden wäre. Man druckt selbst die Mischung, welche das Anilinblau liefert, in Verbindung mit Eisen- und Thonerdemordant auf. Nach 48 Stunden wird die Waare gekuhkothet, gewaschen, in Krapp gefärbt, gewaschen und zweimal geseift. Die anilinblauen Dessins werden sich auf der Waare noch vollkommen wiederfinden, nur die Farbe ist etwas grau geworden. Das Anilinblau ist in dieser Hinsicht vollkommen mit dem Indigo zu vergleichen, unterscheidet sich jedoch dadurch wesentlich von jenem, dass Reduktionsmittel ohne Einwirkung bleiben. Eine Lösung von Zinnoxydul in überschüssigem kaustischem Kali reducirt bekanntlich fast augenblicklich den Indigo, alterirt aber nicht im geringsten das Anilinblau, wenigstens nicht, wenn die Lösung sehr concentrirt und Wärme zu Hülfe genommen war. In diesem Falle wird das Blau anfangs blauviolet, später gelbbraun.

Blumer-Zweifel hat sich ein Verfahren patentiren lassen, nach welchem er ein dem Indigo in Nüance wie Echtheit ganz ähnliches Anilinblau für Druckerei herstellt; indem er aus 100 Grammen Stärke und 1 Liter Wasser einen Kleister bereitet und demselben unter Erwärmung 40 Gramm chlorsaures Kali, 3 bis 4 Gramm Eisenvitriol und 10 Gramm Salmiak hinzusetzt. Den gleichmässig gerührten Teig lässt er dann völlig erkalten und setzt noch 60 Gramm salzsaures Anilin hinzu. Nachdem sich dieses Salz gelöst hat, wird so-

fort gedruckt. Je nach der gewünschten Nüance tritt in der anzuwendenden Menge des Anilinsalzes und der Oxydationsmittel eine Aenderung ein. Statt des salzsauren Anilins kann man auch weinsaures nehmen, indem man Anilinöl mit einer Lösung von Weinsäure neutralisirt. Die gedruckte Waare wird oxydirt, dann durch warmes oder schwach alkalisches Wasser passirt, wobei die blaue Farbe hervortreten soll.

Um einen grünen Farbstoff direkt auf der Faser zu erzeugen, haben Crace, Calvert, Lowe und Samuel Clift das folgende Verfahren angegeben: Man imprägnirt die Waare mit der Lösung eines oxydirenden Stoffes und zwar nimmt man gewöhnlich 125 Gramm chlorsaures Kali auf 3 Ko. 790 Gramm Wasser. Die Waare wird hierauf getrocknet und nun ein saures Anilinsalz aufgeklotzt oder gedruckt. Für eine volle Farbe nehmen die Patentträger eine Lösung von weinsaurem oder chlorwasserstoffsaurem Anilin, die ungefähr 1% Anilin enthält. Nach dem Klotzen oder Drucken muss die Waare 12 Stunden hängen, in welcher Zeit sich die Farbe vollständig entwickelt. Man kann das Anilinsalz auch mit dem chlorsauren Kali vermischen und mit Stärke verdickt drucken. Die Verhältnisse der Mischung für eine volle Farbe wären z. B. 3 Theile weinsaures oder chlorwasserstoffsaures Anilin, 60 Theile Stärkeabkochung und 1 Theil chlorsaures Kali. Das letztere wird in der Stärkeabkochung heiss aufgelöst; man setzt das Anilinsalz erst nach dem Erkalten zu.

Sevoz will Anilingrün in folgender Weise auf Wolle drucken, so dass die Farbe dampfächt wird. Er wärmt 1 Liter Gummilösung, 150 Gramm Aldehydgrün en pâte, 150 Gramm krystallisirtes doppeltschwefligsaures Natron im Wasserbade, lässt, nachdem die Lösung erfolgt ist, das Gemisch 3 bis 4 Tage stehen und druckt nun wie gewöhnlich auf. Man kann auch sofort, nachdem die Lösung erfolgt ist, drucken; die aufgedruckte Farbe widersteht zwar in diesem Falle vollkommen der Einwirkung des Wasserdampfes, man erhält aber wenig dunkle Töne. Wenn man die Mischung einige Tage ruhig stehen lässt, reagiren die darin enthaltenen Stoffe langsam auf einander ein und man erhält eine viel intensivere Farbe.

Um mit Jodgrün Baumwolle zu bedrucken, löst G. Schäffer dasselbe in Essigsäure und setzt der Auflösung essigsaure Thonerde zu, worauf er mit benzoësaurem Ammoniak das Grün als Lack ausfällt. Der so erhaltene Niederschlag verlor jedoch seine schöne Farbe, als er gewaschen und mit Albumin verdickt auf der Faser gedämpft wurde. Diess vermeidet man, wenn man der Druckmasse soviel Weinsäure zusetzt, als man nur hineinbringen kann, ohne dass das Eiweiss gerinnt. Dann tritt beim Dämpfen keine nachtheilige Veränderung ein und die Farbe hat nach dem Fixiren volle Schönheit. — Leider ist das Grün nicht licht- und luftbeständig.

Es hält oft schwer, mit Anilingrün auf Baumwolle feine Contouren zu erzeugen, ohne dass die einzelnen Striche in einander laufen. Man erzielt eine schöne und scharf begrenzte Farbe, wenn man Traganthschleim und Blutalbuminlösung zu fast gleichen Theilen vermischt, die Verhältnisse normirt man am besten folgendermaassen: 1 Ko. Farbstoff, 750 Gramm Traganthschleim und 800 Gramm Blutalbumin, wobei man auf gute Verarbeitung der Massen grosse Sorgfalt zu verwendenh hat.

Sämmtliche Anilinfarben gehen in ungefärbte Verbindungen über, wenn man ihnen Wasserstoff zuführt; so entfärben sich das rothe Fuchsin, Violet und Grün fast sofort, wenn man in deren Lösung Wasserstoff sich entwickeln lässt. Wenn man einen mit Anilinfarben gefärbten zu entfärbenden Stoff mit einer schwachen Säure, z. B. Essig- oder ganz verdünnter Salzsäure tränkt und dann ganz mit Zinkpulver bestreut, so würde ohne Zweifel die Farbe verschwinden, besonders bei einigem Erwärmen, doch wäre dies Verfahren im Grossen zu umständlich. Eine Auflösung von Zinnsalz (Zinnchlorür) von sehr guter Qualität wird in einen Steintopf gebracht, dann soweit verdünnt, dass die Lösung dem zu behandelnden Stoffe nicht mehr schadet (etwa 1 bis 2° B. stark gemacht) und zweckmässig auf den Boden des Gefässes einige Staniolstreifen gebracht. Man bringt nun den zu entfärbenden Stoff hinein, nachdem er, wenn er schon getragen war, von Fett und Unreinigkeiten gut befreit worden. Man setzt nun den gut zugedeckten Topf in kochendes Wasser ein und lässt ihn

so lange darin, bis die Farbe aus dem Stoff verschwunden ist. Genügt die Entfärbung, so nimmt man den Stoff heraus und wirft ihn in reines Wasser, das für Wolle früher zu erwärmen ist. Doch kann man den Stoff auch in dem zugedeckten Topf erkalten lassen. Geht die Farbe durch die Behandlung mit Zinnsalz nicht genügend herunter, so muss man als letztes Auskunftsmittel eine Lösung von Cyankalium anwenden, doch ist dies seiner grossen Giftigkeit wegen womöglich zu vermeiden, und nur im äussersten Nothfalle und zwar mit der *grössten Vorsicht* anzuwenden. Da das Cyankalium, eines der heftigsten Gifte, direct in das Blut gebracht oder in nur kaum merklicher Menge genossen, den sofortigen Tod herbeiführt, so hat man sich vor Allem zu überzeugen, dass Derjenige, der mit dem Cyankalium zu thun hat, auch nicht die kleinste wunde Stelle an den Händen oder Unterarmen habe. Dann bringt man in einen Steintopf soviel Cyankalium, dass die Lösung $\frac{1}{2}$ bis 1° B. wiegt, hinein, giesst heisses Wasser darauf und rührt mit einem sehr langen starken Glasstabe um, während man sich bei der ganzen Operation sorgfältig hütet, das Gesicht über den Topf zu bringen, und dieselbe ausserdem nur unter freiem Himmel vornimmt, um von den Ausdünstungen der Lösung keinen Nachtheil zu haben. Den vorher gut gereinigten Stoff wirft man in den Steintopf, taucht ihn mit dem Glasstabe unter und deckt dann den Topf zu. Sehr zweckmässig ist es, den Topf zum Erwärmen in ein grosses, hölzernes Gefäss mit Wasser zu stellen, das durch Dampf kochend erhalten wird, so dass die Lösung im Topf immer heiss bleibt und sich beim etwaigen Springen des letzteren in eine grosse Menge Wasser vertheilt, wodurch es weniger schädlich wird. Nach einiger Zeit nimmt man den Deckel von Weitem behutsam mit einer Stange oder Zange vom Topfe und wartet einige Zeit, um die unter dem Deckel angesammelten Dünste herauszulassen, ehe man herantritt. Alsdann hebt man, wieder ohne das Gesicht darüber zu bringen, den Stoff mit dem gläsernen Stabe etwas heraus, um zu sehen, wie weit die Entfärbung ist; genügt dieselbe noch nicht, so deckt man den Topf wieder zu und erhitzt weiter, bis Stoffe, welche dunkelpense, blau

oder roth waren, weiss sind. Sobald die Entfärbung genügt, stellt man neben den Topf ein Gefäss mit heissem Wasser, nimmt nach vorsichtigem Oeffnen des Deckels und Entfernung der Dämpfe den Stoff mit dem Glasstabe heraus und wirft ihn schnell in das Wasser, rührt um, nimmt heraus und spült wie gewöhnlich. Sogleich kann man die Cyankaliumlösung weiter benutzen, sie jedoch nicht aufheben, da sie bald unwirksam wird. Um alle Gefahren zu vermeiden, schüttet man eine Auflösung von Eisenvitriol im Ueberschuss in die giftige Lösung, welche einen Niederschlag von berliner Blau darin hervorruft, lässt im Freien noch eine Weile stehen und giesst die ganze Masse mit vielem Wasser gemischt fort. Der Stoff darf während der ganzen Behandlung *nie* mit den Händen, sondern nur mit dem Glasstabe berührt werden. Etwa zu dunkel gefärbte Zeuge können durch Behandeln mit Zinnsalz oder Cyankalium auf diese Weise eine hellere Nüance erhalten. Wie wir aus dem Vorstehenden sehen, werden Anilinfarben durch Zinkstaub weggeätzt, während das sogenannte Xanthin der reducirenden Wirkung widersteht. Man kann mit Anilinfarben gefärbte Anilingarne und Stoffe gelb drucken, indem man sich folgender Masse bedient: 40 Gramm Xanthin werden in 500 Gramm Wasser gelöst, andrerseits in 500 Gramm Wasser 250 Gramm Zinkstaub eingerührt und 30 Gramm zweifach schwefligsaures Natron gelöst, und beide Lösungen gemischt. Nach dem Drucken wird die Waare in Papier eingebunden und gedämpft.

Ein schönes Anilingrau auf Baumwollgewebe in der Druckerei wird durch schwache Oxydation auf folgende Weise auf dem Gewebe hervorgerufen: In 3½ Liter kochendem Wasser löst man 625 Gramm chlorsaures Kali; nach dem Abkühlen werden 6½ Liter Gummiwasser à 1 Ko., 312,5 Gramm Chlorammonium, 1500 Gramm weinsaures Chromoxyd-Kali von 30° B., 200 Gramm Anilin, 1160 Gramm Weinsäure, welche vorher fein gepulvert wurde, eingerührt und das Ganze wird tüchtig durchgearbeitet, damit die Salze sich vollständig lösen. Das weinsaure Chromoxyd-Kali wird auf folgende Weise dargestellt: In 3 Liter warmem Wasser löst man 960 Gramm

doppelt chromsaures Kali; ist die Lösung auf + 44° C., so rührt man langsam 1440 Gramm Weinsäure, welche vorher erst gepulvert wurde, ein. Hierbei ist durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser eine Temperatur-Erhöhung zu vermeiden, da das grüne Doppelsalz sonst in eine andere Modifikation übergehen und dadurch seine Eigenschaften theilweise verändern würde. Diese Methode der Darstellung des Doppelsalzes von weinsaurem Chromoxyd und weinsaurem Kali scheint zwar nicht rationell, weil zur Reduktion der Chromsäure zu Chromoxyd in dem vorliegenden Falle die so theuere Weinsäure verwendet wird. Zur Bildung des weinsauren Doppelsalzes lässt sich natürlich die Weinsäure durch keinen anderen Körper ersetzen, allein die zur Reduktion der Chromsäure hier nöthige Menge Wasserstoff (und Kohlenstoff) kann leicht durch billigere Körper wie Zucker, Weingeist u. A. ersetzt werden. Beim Druck der Stücke ist zu beachten, dass sie die Trockenplatten nicht berühren, dass sie diese nach vollendetem Druck rasch verlassen, die Maschine daher nicht angehalten werden darf, bis das letzte Stück die Trockenplatten vollständig verlassen hat. Nach dem Druck werden die Stücke 48 Stunden in einem etwa + 32° C. erwärmten Raume aufgehängt, dann eine Stunde lang in den Bach eingelegt, auf dem Haspel gewaschen, getrocknet und appretirt. Durch Verdünnung mit Gummiwasser lassen sich natürlich hellere Nüancen herstellen. Das Garn zeichnet sich durch Echtheit aus und erträgt alle Behandlungen des Alizarinroth, in welchem Falle nur die Zinnsalzpassage weggelassen wird. Auch zur Herstellung schöner, zarter Fonds ist es sehr zu empfehlen.

Im Garndruck haben sich die Anilinfarben Bahn gebrochen. Das Verfahren dabei ist sehr einfach: Der Farbstoff wird im Alkohol oder Wasser gelöst und mit Traganth in druckfähigen Zustand gebracht. Man kann das Gummi durch Albumin ersetzen, nur wird dann das Verfahren kostspielig. Das mit Anilin bedruckte Garn findet immer mehr Anklang.

Das Verfahren der mechanisch befestigten Farben im Zeugdruck (Oelfarbendruck) gewährt mit geringen

Kosten gute Resultate. Es besteht darin, dass man mittelst eines Firnisses oder eines anderen Körpers, der eine Zeit lang in Lösung erhalten und dann unlöslich gemacht werden kann, unlösliche Farben auf der Oberfläche des Gewebes befestigt. Ein vorzügliches Mittel dieser Art ist das Albumin. Die Anwendung desselben verursacht indessen eine grosse Ausgabe, welche die Fabrikanten veranlasst hat, sich nach einem anderen Körper mit ähnlichen Eigenschaften umzusehen. Der Gummilack scheint alle Bedingungen ziemlich gut zu erfüllen. Man verfährt damit auf folgende Weise: Das Harz wird mit concentrirtem Ammoniak befeuchtet und an einen warmen Ort gestellt; hierdurch quillt es auf und giebt eine gelatinöse Masse, die sich im heissen Wasser löst. Eine solche Lösung kann man filtriren und bis zur Syrupsconsistenz eindampfen. In diesem Zustande wird sie mit den Farben gemischt und auf das Zeug aufgedruckt. Nach Beendigung des Druckens trocknet man das Zeug vollständig, wodurch das Gummi seine Löslichkeit gänzlich verliert. Die dunklen Farben können unmittelbar mit dem Gummi zusammengerieben werden, den hellen Farben könnte jedoch seine bräunliche Färbung schaden. Um es zu entfärben, sättigt man eine Kalilösung damit, und leitet nun einen Strom von Chlor durch die Flüssigkeit, welches die Färbung des Gummi zerstört und es im unlöslichen Zustande niederschlägt. Den gewonnenen Niederschlag löst man aufs Neue in Kali auf und versetzt die Lösung mit Salmiak, so dass sich durch doppelte Zersetzung Chlorkalium und harzsaures Ammoniak bildet, welch' letzteres in der Chlorkaliumlösung unlöslich ist und einen farblosen Firniss liefert, wie er für zarte Farben erforderlich ist. Man muss ihn, behufs Entfernung des Kalisalzes, sorgfältig auswaschen. — Man bedient sich auch, wie bereits erwähnt, eigentlicher Firnisse, die entweder Oel-, Harz- oder Kautschuk-Firnisse sind. Oelfirnisse wurden anfangs gebraucht, um die Produkte von Indien nachzuahmen; sie bestanden aus einer Art Tinte, in welcher die Farben suspendirt waren und mit der man die Zeuge bedruckte. Auf diese Weise erhielt man die Gebilde, welche man auf verschiedenen Artikeln, unter anderen auch auf Taschentüchern

darzustellen pflegte. — Der Harzfirniss muss mehreren Bedingungen entsprechen. Das Oel, in welchem er aufgelöst ist, muss ein leicht trocknendes sein; meistens bedient man sich des mit Bleiglätte bereiteten Leinölfirnisses. Der Firniss darf keinen Geruch haben. Einen guten Firniss dieser Art erhält man durch folgende Komposition: 1 Ko. Leinöl, 1 Ko. Bleiweiss, 620 Gramm Bleiglätte und 62 Gramm Terpentinöl. Eine vorzügliche Mischung ist folgende: 500 Gramm hellen Kopallack, 500 Gramm gutes, klares Leinöl und 500 Gramm Zinkweiss. — Die Anilinfarben in Pulverform, wie sie jetzt zum grossen Theile in den Handel gebracht werden, eignen sich vorzüglich zum Oeldruck. Die Anwendung ist folgende: 500 Gramm heller guter Kopallack, 500 Gramm klares Leinöl und 500 Gramm Zinkweiss werden in einem Mörser mit Steinpistill tüchtig gemischt, sodann setzt man soviel rothes oder violettes Pulver hinzu, als man zur Erzielung der Konsistenz und Nüance für nöthig hält, wozu etwa 750 Gramm gebraucht werden. Unter Zusatz von 65 bis 100 Gramm Weingeist 90 % Tr. mischt man diese Masse tüchtig durch und der Druckbrei ist fertig. Der Zusatz von Weingeist ist nöthig, weil er die schöne Farbe erst recht hervorruft. — Um ein schönes Rothviolet zu erhalten, setzt man dem durch das violette Pulver erhaltenen blauvioletten Druckbrei rothes Anilinpulver hinzu. Mit Gelb und Grün in Pulver wird ebenso verfahren.

Für den Gebrauch der Lappenfärber, für das Bedrucken der verschiedenen Wachstuchsorten, der gewöhnlichen und der wasserdichten Wagentücher, sowie für die Zeichnungen auf dichtgewebten, grobfädigen Rollvorhängen, Schirmtüchern u. s. f. empfiehlt Guichard folgende Vorschrift einer für Rouleaux oder Plancheplattenbetrieb brauchbaren Druckfarbe. Man löst 1 Theil weisses oder gelbes Wachs und 1 Theil Colophonium in 13 Theilen fettem Firniss und 5 Theilen Terpentinöl auf und giebt zu dieser Lösung den Farbstoff hinzu, der mit soviel Leinöl abgerieben ist, dass die gewünschte Intensität erreicht wird und das Ganze eine Consistenz erhält, wie sie in jedem einzelnen Fall das zu bedruckende Gewebe verlangt. Die nach dieser Vorschrift aufgedruckten Farben

brauchen nicht gedämpft und nicht gewaschen zu werden; gleichwohl ertragen sie das Waschen in kaltem Wasser und werden im Seifenbad höchstens um 1 bis 2 Töne abgeschwächt. Sie fallen beim Reiben nicht ab, geben scharfe Zeichnungen und haben ein klares, glattes Ansehen, fast wie aufgefärbte Muster, während die sonst für ähnliche Artikel üblichen Oelfarben nur lose anhaften, klotzig und trübe auf dem Gewebe liegen und demselben einen rauhen, harten Griff ertheilen.

Für das Bedrucken feinerer Stoffe hält sich Guichard eine besondere Mischung, welche er dem in Leinöl abgeriebenen Farbstoffe zusetzt, bis das Ganze die Dicke eines dünnen Syrups besitzt, nämlich eine Mischung von: 1 Theil gekochtem und dickgebranntem Leinöl, 1 Theil halbgekochtem, gut trocknendem Leinöl, 0,020 Theile weissem Wachs und 1,980 Theile Terpentinöl. Die hiermit aufgedruckten Farben zeichnen sich durch besondere Reinheit und Klarheit aus.

Das Princip der Darstellung *pulverförmiger Anilinfarben* gründet sich auf die Eigenschaft des Stärkemehles sich mit Anilinfarben echt (waschecht) färben zu lassen. Der in einzelnen technisch-chemischen Journalen und Werken vorgeschlagene Weg, die betreffenden Anilinfarben im Weingeist zu lösen und in Wasser vertheilt oder gelöst von eingerührter Stärke absorbiren zu lassen, ist zu verwerfen, weil es nicht zum Ziele führt und das Austrocknen der Stärkefarbe der praktischen Ausführung zu grosse Hindernisse entgegenstellt. Ein weiterer Uebelstand der so erhaltenen Farbe ist der, dass sie nur schwer auf Firnissunterdruck anhaftet und ist das um so störender, als die pulverförmigen Anilinfarben meistens nur zum Stäuben verwandt werden, mit Ausnahme der Farben, welche für vollkommenen Firnissdruck hergestellt werden. Um in ihrem Lüster brillante rothe und violette Anilinfarben (Staubfarben) herzustellen, verfahre man folgendermaassen: In 500 Gramm Weingeist von 95° Tr. löse man 10 Gramm Kopal und 1 Gramm Anilinroth (Magenta-Roth oder überhaupt ein Anilinroth, welches sich mehr dem Scharlachroth als dem Purpur zuneigt), filtrire die Lösung und knete mit einem hölzernen Pistill soviel reine Weizenstärke in dieselbe hinein als nur irgend mög-

lich, d. h. bis eine bröcklige, gleichmässige gefärbte Masse erhalten wird. Man bringt diese Masse gut vertheilt in eine Trockenstube und zerreibt sie nach erfolgtem Trocknen zu einem feinen Pulver. Das Roth ist hierauf fertig und lässt sich als Staubfarbe benutzen. Der Copalzusatz ertheilt der Farbe die Eigenschaft besser an dem unterdruckten Firniss zu haften. Werden dunklere oder hellere Nüancen gewünscht, so verringert oder vermehrt man die Menge des Anilinroths, welches in dem Weingeist gelöst wird. Um ein schönes Violet von ausgezeichneter Deckkraft zu erzielen, verfährt man wie angegeben, nur wird die Menge des aufzulösenden Anilinroths um ein halbes Gramm verringert. Die entstehende hellrothe Stärkemasse wird im halbfeuchten Zustande mit dem gleichen Gewichte einer dunklen Ultramarinfarbe vermischt, im Uebrigen verfährt man wie angegeben. Die erhaltenen Farben sind brillant und lassen sich vom feinsten Rosa bis zum tiefsten Purpur erzeugen, leider sind sie aber nicht sehr lichtbeständig.

Auch in der *Oelmalerei* werden die Anilinfarbstoffe ebenfalls angewendet. Kletzinski giebt folgendes Verfahren an: Die Farbe wird im stärksten Alkohol aufgelöst, diese Lösung mit gepulvertem Damarharz gesättigt, die Tinctur filtrirt und das Filtrat in reines oder kochsalzhaltiges Wasser gegossen, welches während des Eingiessens durch Umrühren bewegt wird und mindestens die zwanzigfache Menge der Tinctur betragen muss. Die in Pulvergestalt sich absetzende Farbe wird auf Filtern gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Sie lässt sich mit Leinöl und Oelfirniss gut anreiben und kann man damit malen und drucken. Die Unbeständigkeit der Anilinfarben dürfte eine derartige Verwendung kaum gestatten.

Zum Färben von *Filz* lassen sich die Anilinfarben in allen Fällen anwenden. Man walkt mit der Lösung der Farbstoffe und bringt dieselben gleich im Anfang der Operation hinzu, damit der Filz gut durchgefärbt wird; nach und nach kann man noch Farbstoff zusetzen, um die Farben satt zu machen. Man kann auch das Haar direkt färben und das gefärbte Haar walken. Zu diesem Zwecke macht man sich eine Auflösung der Farbe in kochendem Wasser, lässt dieselbe er-

kalten und filtrirt. Man bestellt einen Kessel mit + 30° C. warmem Wasser und bringt die nöthige Menge der Farbstofflösung hinein, rührt um und geht mit dem genetzten, in einem Korb eingeschlossenen Haar in dieses Bad. Nach und nach erhitzt man dieses Bad auf + 60° C., indem man den Korb fortwährend bewegt. Das Haar nimmt den Farbstoff aus dem Bade heraus und man hat nach Bedürfniss an Farbstofflösung nachzusetzen. Zu diesem Zwecke entfernt man den Korb aus dem Bade, giesst Farbstofflösung in letzteres, rührt durch und führt den Korb sogleich wieder ein. Der Korb wird nach erfolgter Färbung herausgenommen und das Haar erkalten gelassen. Wenn es noch nicht gleichmässig durchgefärbt ist, so wendet man es, setzt dem Bade neuen Farbstoff zu und verfährt noch einmal wie oben. Nach dem Abkühlen wird zuletzt gut gespült. Man kann die Lösungen der Anilinfarben auch sehr gut mit einander mischen, um verschiedene Mischfarben hervorzubringen, welche das Haar sehr hübsch färben. Für Braun empfehlen sich die Abfallprodukte vom Fuchsin, welche als Cerise, Marron u. s. w. in den Handel kommen. Diese geben mit Indigcarmin und Pikrinsäure unter Zusatz von ein wenig Schwefelsäure prachtvolle Braunnüancen. Zur Herstellung des beliebten Bismarck kann man eine Auflösung von Manchesterbraun benutzen, welche durch Zusatz von Indigcarmin, Pikrinsäure und Fuchsin in jeder Art zu nüanciren ist. Im Nachstehenden geben wir noch einige auf die Hutfärberei bezügliche Vorschriften: Färberei mit Anilinfarben in der Walke.

Für eine 6stellige Walke wendet man an:

Roth: 100 Gramm Fuchsin, 66,5 Gramm Alaun, 500 Gramm Mennige, 34 bis 45 Liter Wasser. Alle Ingredienzen werden in die Walke geworfen und wie gewöhnlich mit etwas Schwefelsäure versetzt. Man lässt alsdann 1/4 Stunde kochen, um allen Farbstoff zu lösen. Die Hüte werden wie gewöhnlich in der Walke behandelt. Nachdem die ersten sechs Hüte gefärbt sind, setzt man der Farbeflüssigkeit in der Walke die Hälfte oder ein Drittel der oben angeführten Ingredienzen zu, und verfährt in dieser Weise so lange, bis alle Hüte gefärbt sind.

Violet und Blau: für dieselbe Walke wendet man an: 138 Gramm Alaun, 500 Gramm Mennige, 125 Gramm Anilinblau oder Violet, welches man aber vorher in Alkohol völlig gelöst hat. Im Uebrigen verfährt man wie bei Fuchsin.

Gewöhnliches Blau: 50 Gramm Alaun, 1 Ko. Mennige, 1 Ko. Orseille, 250 Gramm schwefelsaure Indigsolution, und 50 bis 83 Gramm wasserlösliches Anilinblau werden mit dem nöthigen Wasser in die Walke gebracht und 5 Minuten sieden gelassen, bevor man zum Färben schreitet. Im Uebrigen wie oben.

Gewöhnliches Violet: 50 Gramm Alaun, 1 Ko. Mennige, 1 Ko. 500 Gramm Orseille, 50 Gramm schwefelsaure Indigosolution und 66,5 Gramm im Wasser lösliches Anilinviolet. Man bringt das Ganze in das vorher mit Schwefelsäure angesäuerte Bad, lässt 5 Minuten kochen, um alle Substanzen gehörig zu lösen, und schreitet zum Färben. Für eine neue Portion Hüte setzt man dem Bade ein Drittel der oben angegebenen Droguenmenge zu. Verfahren sonst wie früher.

Modegrau: 50 Gramm Alaun, 250 Gramm Mennige und 11 Gramm lösliches Violet kommen in das Bad, welches vorher so stark wie irgend möglich angesäuert wurde. Im Uebrigen ist die Operation beim Färben dieselbe.

Das *Stroh* lässt sich mit allen Anilinfarben durch Behandeln desselben in kalten Lösungen derselben färben. Zu Immortellen, Gräsern u. s. w. bestimmtes Stroh, im unverarbeiteten und verarbeiteten Zustande, wird gewöhnlich mit Jodgrün gefärbt, und zwar bringt man die Gegenstände 10 Minuten bis 1/4 Stunde lang in kochendes Wasser und lässt sie in diesem erkalten. Inzwischen rührt man mit 10 Liter Wasser 30 Gramm Chlorkalk an, setzt 30 Gramm krystallisirte Soda zu, lässt absetzen und bringt das Stroh 1/2 Stunde lang in die klare Flüssigkeit. In 10 Liter Wasser rührt man andererseits 40 Gramm Salzsäure, bringt das im Chlorsodabade heller gewordene Stroh in das sauere Bad, bewegt fünf Minuten lang und spült gut. Ein + 37,5° C. warmes Bad in hölzerner Kufe bestellt man nun mit einer klaren Auflösung von Jodgrün, stellt zum Gilben

ein wenig Pikrinsäure zu, geht mit dem gespülten Stroh ein und färbt unter Bewegen fertig.

Die Anilinfarben lassen sich im lauwarmen Bade ohne Weiteres auf *Schmuckfedern* färben. Zuerst müssen selbe entfettet werden, wozu Reimann Bäder von kohlensaurem Ammoniak oder schwacher Sodalösung empfiehlt, in welche die Federn sorgsam eingelegt werden, sodass sie sich nicht biegen oder brechen können. Nach dem Färben muss die Feder in steter Bewegung getrocknet werden, damit die Daunen frei emporstehen und die Feder ihre natürliche Gestalt wieder zurückerhält. Für helle Farben werden die Federn nach dem Entfalten in die Schwefelkammer gebracht und geschwefelt. Man stellt die Flotte einfach durch Zusatz der filtrirten Lösung des Anilinfarbstoffes zu einem lauwarmen Wasserbade her, bereitet die Federn vor, schwefelt wenn nöthig und hantirt sie in der Farbeflotte bis zur Erzielung der gewünschten Nüance. Man nimmt einzeln die Federn hindurch, lässt ablaufen ohne zu drücken und schwingt sie. Zu diesem Zwecke befestigt man alle Federn mit den Kielen an einen langen Bindfaden, den man in einem gut geheizten Trockenzimmer aufspannt. Mehrere solcher Bindfäden verbindet man in der Mitte durch einen quergezogenen Bindfaden, dessen Ende man längere Zeit hin und her zieht. Die Bindfäden, mit ihren daran hängenden Federn kommen dadurch in stete Schwingung, trocknen während derselben und erhalten dadurch ihren natürlichen Glanz zurück. Hat man nur wenig Federn zu bearbeiten, so fasst man sie einzeln am Stiele an und schwingt sie vor der offenen Thür einer Feuerung bis zum Trocknen hin und her. Viele Federfärber legen die Federn nach dem Färben und Spülen lagenweise in einen Kasten und überpudern sie mit Gyps, legen dann weitere darüber und streuen darauf Gyps und so fort, nehmen noch feucht heraus und schwingen nun trocken. Die letzten Reste Gyps werden mit einer weichen Bürste entfernt. Die Kiele werden dann glatt gerieben und die Federn mit einem passenden Brenneisen gekräuselt, welches nach der Breite der Kräuselung mehr oder weniger gewölbt sein muss. — Rosa färbt man mit schwacher Fuchsinlösung, Magenta mit

stärkerer, Violet mit wasserlöslichem Patentviolet, sowohl röthlich als bläulich, röthliches Blau mit wasserlöslichem Bleu de Lyon, grünliches Blau mit wasserlöslichem Bleu de lumière.

Man kann das echtere Alkaliblau auf Federn färben, indem man in der Farbflotte 33,5 Gramm Soda auflöst und die Lösung des Alkaliblau dazubringt, auf der Flotte hellblau anfärbt und die Federn auf ein bereit gehaltenes Bad mit 33,5 Gramm Schwefelsäure bringt. Das Blau avivirt sich wie gewöhnlich. Grün erzeugt man durch Färben in einer Auflösung von Jodgrün; Orange in einer Lösung von gelbem Corallin, Ponceau in der Lösung von rothem Corallin. Eine Lösung von gelbem Corallin geht durch Zusatz von Ammoniak von Orange in Roth, die rothe Lösung durch Zusatz von Essigsäure von Roth in Orange über. Man kann also jede Nüance durch Zusatz von Ammoniakflüssigkeit zur Auflösung von gelbem Corallin erzielen und darin färben. Das Ponceau mit Corallin ist schöner als die auf Stoff hergestellten gleichen Farben; nur ist sie sehr unecht, was aber für die Federn nicht schadet. Bei Corallin muss das Einlegen in Potaschenlösung vermieden und die Feder ohne Weiteres geölt werden. Für Weiss werden die geschwefelten Federn mit einer ganz schwachen Auflösung von bläulichem Patentviolet gebläut, im Uebrigen aber behandelt wie oben angegeben. In neuerer Zeit giebt man den Federn gern an der Spitze der Daumen einen bronceartigen Schein. Diesen erhält man folgendermaassen: Bläuliches oder röthliches Patentviolet löst man in Alkohol von 90% im Wasserbade zu einer concentrirten Lösung und bestreicht mit dieser die fertig gefärbten und geölten Federn mittelst eines Pinsels an denjenigen Stellen, welche broncirt erscheinen sollen. Der Alkohol verdampft schnell und hinterlässt einen schönen Broncereflex. Man verwendet hierzu nur spirituslösliches Violet, da das wasserlösliche durch die Berührung mit den Federn schon leicht abfärbt.

Die französischen Fabrikate von *Horn* zeichnen sich noch immer sehr vortheilhaft vor anderen Fabrikaten dieser Art, besonders was die Färbung derselben anbelangt, aus. Hier

angestellte Versuche haben zu dem erwünschten Ziele geführt. Die schöne, schildpattähnliche Färbung rührt von verwendeten Anilinfarbstoffen her. Nach Stubenrauch muss man das Horn zuerst weiss machen, weil sonst die Farben zu trüb erscheinen. Man beizt das Horn auf gewöhnliche Weise mit Mennige braun und bringt es nachher in eine arsenik- und arsenfreie Salzsäure; dadurch wird das durch Einwirkung der Mennige auf Horn entstandene Schwefelblei in Chlorblei übergeführt, welches im Horn zurückbleibt und seiner Oberfläche eine milchweisse Färbung giebt. Um mit diesem Verfahren sicher zu arbeiten, muss man vorher genau ermitteln, wie lange das Horn in der ersten Beize liegen bleiben darf, damit es nicht brüchig erscheint oder die Oberfläche staubig aussieht, was der Reinheit der Farbe schadet. Man nimmt am besten 3 Theile Mennige, 5 Theile Aetzkalk, mit Kalilauge angerührt, sodass die Mischung dünnflüssig erscheint, und beizt darin 15 bis 25 Minuten; dazwischen nimmt man die Hornobjekte, eins nach dem andern heraus und reibt sie mit einem Lappen leicht ab; doch darf man sie nie ganz trocken an der Luft werden lassen, weil dadurch die Fläche rauh wird. Das hierauf anzuwendende Säurebad besteht aus 1 Theil Salzsäure und 5 Theilen destillirtem Wasser. Zeigt sich demselben die erwünschte weisse Farbe, so nimmt man die Objekte aus dem Bade und bringt sie in ein Gefäss, welches mit Weizenkleie gefüllt ist, wo man sie unter gelindem Reiben so ziemlich abtrocknet. Beizt man etwas helles, durchsichtiges Horn nach dem angegebenen Verfahren, wobei man das Säurebad noch mehr verdünnt, so bekommt das Horn einen sehr schönen Perlmutterglanz, wenn man es nach dem Trocknen mit einem feinen leinenen Lappen polirt.

Auf dieses Horn lassen sich alle Anilinfarben mit Leichtigkeit auftragen und kann man damit alle Farbentöne von Hochroth zu Carmoisin, von Violet bis Blau und Grün herstellen. Man verwendet daher nur im Weingeist lösliche Anilinfarben, wozu beifolgende Tabelle das Mischungsverhältniss von Farbstoff und Weingeist und zugleich die Benennung der dazu gehörigen Anilinfarben angiebt. Der Weingeist soll immer 90 % stark sein.

	Farbe	Benennung	Gew.-Theil	Gew.-Theil
Anilinroth,	hochroth,	Corallin	1 Farbstoff	20 Weingeist
„	amaranth,	Roseïn	1 „	25 „
„	carmoisin,	Fuchsin	1 „	25 „
Anilinviolet,	röthlich,	Victoria	1 „	25 „
„	bläulich,	Parme	1 „	30 „
Anilinblau,	röthlich,	Bleu de Lyon	1 „	30 „
„	rein,	Bleu de lumière	1 „	40 „
„	grünlich,	Lichtblau	1 „	40 „

Die in diesen Verhältnissen gelösten Anilinfarben werden einfach in ein Glas durch Papier filtrirt und gut verschlossen zum Gebrauche aufbewahrt. Ausser Roth und Grün müssen alle Anilinfarben, die schon länger gestanden haben, vor dem Gebrauche erwärmt werden. Um Roth in allen drei Abstufungen zu färben, bringt man weissgebleichtes Horn einfach in ein Bad von destillirtem oder bloss weichem Wasser mit soviel Anilinroth, dass nach $1^1/_2$stündiger Behandlung die gewünschte Farbe erscheint. Das Roth gewinnt dadurch an Lebhaftigkeit, dass man ein wenig kräftiger, als man beabsichtigt, färbt und durch ein leichtes Seifenbad rasch wäscht und trocknet.

Violet wird ebenso wie Roth behandelt, nur mit einem kleinen Zusatz von Zinnsalz, ehe man das Horn aus dem Färbebad nimmt. Das Violet wird dadurch bläulicher.

Blau. Das weisse Horn wird zuerst zwei Stunden lang mit einer Auflösung von 16,5 Gramm Chlorzinn, 66,5 Gramm Alaun und 8 Gramm Weinstein in 5,5 Liter Wasser lauwarm behandelt, dann wird es mit dem nöthigen Blau und etwas Zinnsalz, wie bei Violet, auf einem frischen Bade gefärbt.

Will man ein dunkles Grün erzeugen, so nimmt man statt des weissen Horns das mittelst chromsauren Kali gefärbte gelbe in dasselbe Bad.

Grün. Man benutzt hierzu ein Bad mit Anilingrün und etwas Kochsalz und behandelt die Objekte eine Stunde lang damit.

C. Burniz theilt eine Methode mit, wie man dem Horn eine schöne rothe Flammirung geben könne. Dieses Verfahren unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Verfahren

wesentlich dadurch, dass es von Schwefel im Horn gänzlich absieht und einen reinen Farbstoff auf das Horn zu fixiren sucht. Der Genannte legt das zu färbende Horn in eine Lösung von kaustischem Kali, wo es je nach der Stärke der Lauge, der Art des Hornes und des zu färbenden Gegenstandes von 5 Minuten bis 1 Stunde liegen bleibt. Nach dieser Operation ist das Horn soweit präparirt, dass es ohne weitere Beize den Farbstoff des Fuchsins bindet. Das Fuchsin wird nun in geeigneter Consistenz, sodass sich die Contouren nicht verwaschen aber ohne Dextrin oder Gummi, stellenweise aufgetragen. Nachdem das Fuchsin bei mässiger Temperatur soweit getrocknet ist, dass die bekannte Broncefarbe eintritt, wird die jetzt harzige Substanz mit einem hölzernen Spatel weggenommen, um, mit Weingeist verdünnt, auf's Neue wieder gebraucht zu werden. Dabei lässt es sich nicht vermeiden, dass der helle Grund des Objektes auch eingefärbt wird. Diese Färbung lässt sich durch mechanische Mittel am besten durch Reiben mit Schmierseife und Tripel wieder entfernen. Die zuerst mit Fuchsin belegten Stellen haben, so lange sich die oberen Schichten des Hornes in einem halbgelösten Zustande befanden, eine dunkelrothe Farbe, die sich bei durchscheinendem Lichte besonders schön zeigt und dem pariser Fabrikat in Hinsicht auf das Feuer der Farbe in nichts nachsteht. Nur bei dem von Natur glashellen Horne nüancirt die Farbe etwas stark in Blau. Dieselbe widersteht dem Lichte sowohl als der Feuchtigkeit — ein wesentlicher Vortheil dieser Methode, für die auch die leichtere und sichere Ausführbarkeit spricht.

Das *Holzfärben* kann in den meisten Fällen auch in lebhaften Nüancen mit Anilinfarben ausgeführt werden. Man muss jedoch dasselbe 24 Stunden lang mit einer Lauge von kaustischer Soda (10 %) behandeln, dann darin eine halbe Stunde lang sieden und hierauf mit vielem Wasser, zur Entfernung des Alkali, waschen. Dadurch ist das Holz fähig geworden, Farben aufzunehmen. Man trocknet und presst das Holz zur Conservation der Form ein; dann übergiebt man es auf 24 Stunden dem Färbebad. In manchen Fällen ist jedoch die vorherige Bleiche zweckmässig. Zu diesem Zwecke behandelt

man das Holz mit einer klaren Auflösung von 500 Gramm Chlorkalk, 62,5 Gramm krystallisirter Soda und 8 Liter Wasser, indem man dasselbe in dieser Lösung etwa eine halbe Stunde lang liegen lässt. Die anhängenden Reste von Chlor werden durch wässerige schweflige Säure entfernt, worauf das Holz gut gewaschen wird.

Um roth zu färben, legt man zuerst dasselbe in eine Lösung von 33 Gramm Marseiller Seife — gelöst in 1,5 Liter Wasser, — oder streicht es damit an, und trägt nun Anilinroth in sehr verdünntem Zustande auf, damit der gewünschte Farbeton zum Vorschein kommt.

Will man Violet färben, so behandelt man das Holz vordem in einem, aus 125 Gramm Baumöl, 125 Gramm calcinirter Soda und 2 Liter kochendem Wasser bestehenden Bade, und färbt sodann mit Anilinroth, dem eine entsprechende Menge Zinnsalz zugesetzt worden ist.

Blau wird in gleicher Art und Weise, wie vorstehend bemerkt worden, mit Anilinblau gefärbt.

Die Anwendung der Kohlentheerfarbstoffe auf *Leder* ist weit einfacher und billiger als die früher geübte Art zu färben. Es giebt heut' zu Tage wenig Farben, welche man nicht mit Hülfe der künstlichen Farbstoffe herstellen könnte, und mit Ausnahme ganz besonderer Farbennüancen wie die mit Cochenille erzeugten z. B. kann man dreist behaupten, dass man die schwierigsten Färbungen auf Leder nach dem neuen Verfahren mit Leichtigkeit färben kann, und dabei noch eine Ersparniss von etwa 40 % macht. Ausserdem geben diese Farbstoffe auf Leder Nüancen von einer solchen Lebhaftigkeit und Reinheit, wie man sie früher nur auf Seide und Wolle zu erzeugen im Stande war. Die Benutzung der Kohlentheerfarbstoffe hat auch die Arbeit bedeutend vereinfacht. Diese Pigmente übertragen ihr färbendes Princip mit ausserordentlicher Schnelligkeit auf das Leder und beanspruchen keine vorhergehende Beizung. Auch in dieser Hinsicht tritt eine bedeutende Ersparniss ein. Es sei indessen bemerkt, dass nicht alle Fabrikate dieses Genres für die Lederfärberei brauchbar sind. Manche Farben, welche auf Seide und Wolle sich

bewähren, üben auf das Leder einen zerstörenden Einfluss, welcher durch die bei ihrer Fabrikation verwendeten Verfahren bedingt ist. — Im Folgenden geben wir einige praktische Erfahrungen für die Anwendung der Anilinfarben für Lederfärberei, und einige höchst billige Recepte für Hutmacher- und Buchbinderleder, sowie für Maroquin. Ganze oder gespaltene Schaf- oder Ziegenfelle werden für helle Farben mit Sumach, für dunkle mit Seife oder Catechu gegerbt. Präparation des Felles. Im Allgemeinen ist für die vorgenannten Farbstoffe das Tannin die beste Beize. Mit dieser ist es durch den Gerbstoff schon versehen. Wir empfehlen daher dringend, das Verfahren nicht in Anwendung zu bringen, welches vorschreibt, die Felle zur „Bleichung" durch Schwefelsäure zu nehmen. Eine solche Behandlung ist zwar manchmal für Holzfarben vortheilhaft, indessen höchst unnütz und sogar schädlich für Anilinfarben. Diese Bleichung bleibt nicht ohne Einfluss auf die Farbstoffe, und es erzeugen sich dadurch Streifen und Flecke. Man trete daher die Felle aus, putze sie gut ab, und lege sie mit der Fleischseite zusammen. Die Felle kommen 24 Stunden in ein Sumachbad, welches die harten Stellen des Leders beseitigt und dasselbe beizt; man kann, sobald man bemerkt, dass der Farbstoff nicht gleichmässig auf das Leder geht, die Färbung unterbrechen und von vorn anfangen. Die zweite Färbung gelingt dann auf alle Fälle. Im Allgemeinen muss man aber für helle Farben nur fehlerfreie Leder anwenden.

Auftragen der Farbe. In Belgien pflegt man die Leder der Hutmacher u. s. w. in grossen Bütten zu färben, in welche man 9 bis 12 Paar auf einmal hineinbringt und wenigstens $^3/_4$ Stunden von zwei Arbeitern umziehen lässt. Dieses Verfahren ist, so ausgezeichnet es für Färbungen mit Holz sein mag, für die Theerfarbstoffe nicht zu brauchen. Diese schlagen sich so schwer nieder, dass man dadurch unnütz Farbstoff verliert und die Färbung theuer macht. Im Allgemeinen gehen diese Farbstoffe sehr leicht auf das Leder. Wir empfehlen desshalb die Anwendung kleiner Bütten, in welchen der Arbeiter nur ein paar Häute auf einmal in einem Bade mit nur 2 bis 3 Litern durcharbeitet. Nach einigem Umnehmen

hat die Haut den ganzen Farbstoff aus dem Bade aufgenommen. Da die Bäder sehr schwach sein müssen, können sie nicht fleckig färben. Man erneuert für jedes Paar Häute das Bad dreimal durch Zufügung von Farbstofflösung. Man muss berücksichtigen, dass man nicht mehrere Farben in einem Bade geben darf. Will man Farben mischen, so muss man dieses durch nachträgliches Auftragen der reinen Farbstoffe auf das Leder thun. Eine Ausnahme hiervon bilden nur zwei Farbstoffe, welche sich waschen lassen, und die gerade am meisten verwendet werden. Es ist das Rouge cuir und Nankin cuir der Schumberger'schen Fabrik (in Brüssel). Die Auflösung der Farbstoffe geschieht durch Kochen derselben im Wasser. Man verhüte indessen das Kochen der Lösung vor völligem Aufrühren des Farbstoffes, weil letzterer sich sonst an dem Boden des Kessels festsetzt und anbrennt. Diess hat grosse Verluste zur Folge. Das Kochen muss nach vollständiger Auflösung des Farbstoffes wenigstens zehn Minuten dauern. Man bringe dann die Farbstofflösung in ein Gefäss zum Abkühlen und lasse sie daselbst vollständig absetzen, sodass alles Unreine zurückbleibt. Benutzt man dann nur das Klare, so erhält man weit klarere und frischere Farben. Für Corallin setzt man der Lösung etwas Borax hinzu, wodurch die Farbe mehr Lebhaftigkeit gewinnt. 100 Gramm Borax genügen für 1 Ko. Corallin. Die Anilinfarben lassen sich durch folgende Agentien nüanciren:

1) Rothes chromsaures Kali. Dasselbe giebt dem Roth und Nanking in geringer Menge zugesetzt einen bräunlichen Ton. Auch für Fuchsin lässt es sich verwenden, hier allerdings mit geringerem Erfolg.
2) Salpetersaures Eisen (Eisenbeize). Dieses dient dazu, die Farbe noch mehr abzudunkeln.

Diese beiden Agentien dürfen niemals mit dem anzuwendenden Farbstoffe vermischt werden; man giebt vielmehr zwischen den Farbebädern ein Bad aus den Chrom- oder Eisensalzen, um die Farbe zu dunkeln. Man färbt immer nachträglich noch mit dem angewendeten Farbstoffe darüber, um der gedunkelten Farbe mehr Leben zu geben. Durch Vereinigung der alten

Holzfarben mit neuen künstlichen Farbstoffen erhält man sehr schöne Färbungen, besonders für Hell- und Dunkelbraun, Marron u. s. w. Bei solchen Mischungen müssen indessen die Holzfarben zuerst angewendet werden, damit die Anilinfarben sich gleichsam bedecken. Die neuen Farben greifen auf den Holzfarben, letztere aber nicht auf ersteren. Gut ist es, direkt nach dem Färben und vor dem Trocknen die Felle mit etwas Leinöl einzureiben. Appretur der Felle. Für Hutmacherleder muss man besonders gespaltenen Häuten mehr Körper und eine gewisse Festigkeit geben. Man pflegt sie desshalb nach dem Färben auf der Fleischseite mit einer Appreturmasse zu bestreichen. Dieser Appret hat den grossen Fehler, das Leder hart und brechend zu machen. Wir empfehlen desshalb, dem Appret etwas Glycerin zuzufügen, welches der Haut eine gewisse Geschmeidigkeit giebt. Für diesen Zweck können wir folgenden ausgezeichneten Appret empfehlen: 100 Gramm Dextrin, 500 Gramm Glycerin, 125 Gramm Alaun, 4000 Gramm Wasser. Man löse den Alaun vorher im Wasser, dann das Dextrin und schliesslich rühre man das Glycerin ein. Das Glaciren des Leders. Für Buchbinderleder empfehlen wir als ganz besonders billig und vortheilhaft eine Auflösung von Lactarin. Man löst je 100 Gramm Lactarin in einem Liter Wasser von 60° C. unter Zusatz von starkem Ammoniak. Diese Glacirmasse ist besonders für röthliche Nüancen und für Anilinviolet, Jodgrün etc. höchst vortheilhaft.

Ferd. Springmühl sagt über das Färben des Leders mit Theerfarbstoffen, dass, nachdem das Leder, welches für zarte und helle Farben besonders ausgesucht, durch Wasser von anhaftendem Alaun befreit und durch Eigelb eingefettet ist, dasselbe auf einer glatten, etwas schräg stehenden, hölzernen Tafel ausgearbeitet wird, so dass alle Theile des feuchten Leders eng an der Platte haften. Darauf wird mit einer Bürste, wenn erforderlich, zuerst die Beize und dann die Lösung des Farbstoffes im Wasser aufgetragen. Freie Säuren und Alkalien sind bei den Anilinfarben, wie beim Färben des Leders überhaupt als Beizen ganz ausgeschlossen, da durch die Säuren das Leder wie Papier reisst, durch Laugen aber

spröde und brüchig wird. Von Beizmitteln dürften chromsaures Kali, Alaun (jedoch nur sehr verdünnt) und besonders die Ammoniaksalze bei den Theerfarben in Anwendung kommen. Die französischen Lammfelle sind wohl die besten zum Färben. Die Güte, Dicke und Gleichmässigkeit des Leders bedingen die Nothwendigkeit oder Nützlichkeit des Beizens, sowie das Gelingen des Färbeprocesses. — Für Roth wird wasserlösliches reines Fuchsin, je nach der erzielenden Farbenhöhe, welche durch Zusatz geringer Mengen Pikrinsäure gesteigert werden kann, in mehr oder weniger Wasser bei + 26° bis 30° C. gelöst und in dieser Temperatur ohne Beize mit der Bürste aufgetragen, wodurch, wenn das Leder alaunfrei ist, eine vollkommen gleichmässige Farbe erzielt wird, die dem nachherigen Waschen und der Luft ziemlich widersteht. Für Violet ist nur im Wasser lösliches Anilinviolet geeignet, das mit geringen Mengen schwefelsaurer Thonerde versetzt und dann wie das Fuchsin aufgetragen und gut abgespült wird. Durch Zusatz von Blau oder Roth wendet man die Nüance der einen oder der anderen Seite zu. Die Jodvioletfarben erzeugen die schönsten Nüancen, widerstehen jedoch dem Licht und der Luft nur kurze Zeit. Durch schnelles Operiren muss dem Eindringen derselben in das Leder und dem Durchschlagen vorgebeugt werden. Bei Blau findet der umgekehrte Fall statt, da die blauen Farbstoffe meist zu wenig eindringen und daher das Leder nicht leicht gleichmässig gefärbt wird. Man suche bei einem recht reinen intensiven Blau durch Uebergiessen mit Wasser von + 30° C. den Punkt der Verdünnung zu treffen, bei dem eine ziemlich helle Farbe erzeugt wird, und bringe die dunklen Nüancen durch öfteres Auftragen hervor. Je nach der Art des Anilinblau ist Beizen des Leders durch Ammoniaksalz, Alaun etc. zu empfehlen, doch ist das geeignete Beizmittel für jede blaue Farbe des Handels durch Versuche im Kleinen zu finden; in der Regel genügt eine geringe Menge chromsaures Kali. Alkaliblau in seinen vielfachen Variationen wurde mit ausgezeichnetem Erfolge angewendet, und gab besonders auf zartem und feinem Leder die prächtigsten Töne. Dem Alkaliblau kann man eine ganz

geringe Menge Schwefelsäure zusetzen, um die Farbe leichter mit dem Leder zu verbinden; man muss dann gehörig waschen und bei nicht zu hoher Temperatur trocknen. G r ü n. Jodgrün, der schönste grüne Farbstoff unter den Anilinfarben, ist auch zum Färben des Leders am besten geeignet. Man kann Jodgrün en pâte und en poudre anwenden und suche stets eine recht concentrirte wässerige Lösung zu erhalten. Nachdem das Leder mit schwefelsaurer Ammoniaklösung gebürstet und mit Wasser nachgespült worden ist, bringt man die Farbstofflösung etwa + 35° C. warm darauf und sucht durch schnelles Operiren ein Durchschlagen der Farbe, was leicht geschieht, zu vermeiden. Pikrinsäure modificirt den bläulichen Ton des Jodgrüns ins Blattgrüne und giebt der Farbe ausserdem eine weit grössere Festigkeit und Beständigkeit, indem sie gewissermaassen als Mordant auftritt. Die Pikrinsäure darf aber der Farblösung nicht zugesetzt werden, sondern muss vor oder nach dem Färben mit Jodgrün auf das Leder gebracht werden. G e l b u n d B r a u n. Mit Anilingelb und Braun angestellte Proben zeigten, dass dem ersteren die Pikrinsäure in der Regel, dem letzteren die Holzfarben oftmals vorzuziehen sind. Die Pikrinsäure erzeugt auf Leder, ohne jegliche Beize, dieselben Farben, wie auf Seide und Wolle, und ist sehr dauerhaft gegen äussere Einflüsse. Die erzielte Farbe wird durch Anilinblau zum Grün, durch Roth zum Hochroth modificirt. Die anzuwendende Lösung nimmt man sehr verdünnt und erhitzt höchstens auf + 20° C., um ein Durchdringen des Leders zu vermeiden. Die im Handel vorkommenden Farbstoffe, Vesuvin, Nigrosin, Flavin und ähnliche, sind je nach ihrer Güte theils zum Färben brauchbar, theils nicht, so dass sich ein allgemeines Urtheil darüber nicht fällen lässt. Bei Benutzung der Anilinfarben als Tunkfarben, z. B. bei ganz hellen Nüancen, wird nach den Grundsätzen der Färberei der animalischen Faser verfahren, nur darf die Temperatur von + 30° C. nicht überschritten werden. Nach dem Trocknen des Leders in dazu geeigneten Räumen schrumpft dasselbe zusammen, so dass eine Farbe kaum zu erkennen ist, worauf es in der bekannten Weise auf dem Zurichteisen durch Ausein-

anderziehen nach allen Richtungen zur weiteren Verarbeitung brauchbar gemacht wird.

Obschon die Anilinfarben in fast allen Gebieten der Färberei die anderen Farbstoffe zu verdrängen im Stande waren, weil sie eben an Feuer und Reinheit der Nüancen und Ausgiebigkeit Alles überboten und nebstdem ein bequemes Färben gestatten, werden sie doch in der *Glacefärberei* wenig angewendet, hauptsächlich darum, weil man an Handschuhen so grelle und auffallende Farben, wie solche die Anilinfarbstoffe hervorbringen, nicht liebt. Nur in Amerika findet man Gefallen an einigen dieser Farben, und war es besonders das prächtige Jodgrün, welchem man vor allen anderen den Vorzug gab. Dieses Grün wird am einfachsten, sichersten und zugleich in der verlangten gelben Nüance auf folgende Weise hergestellt: die gut brochirten Felle bekommen, ohne dass sie vorher mit irgend einer Salzlösung z. B. kohlensaurem Ammoniak (Laugensalz) grundirt worden wären, direkt einen Anstrich von Gelbholzabsud, wozu sich jener von Cuba-Gelbholz am besten eignet, und welcher Anstrich hier seines Tanningehaltes wegen als Grund angesehen werden kann. Je nachdem das Grün eine mehr oder weniger gelbe Nüance haben soll, wird dieser Gelbholzauftrag mehr oder weniger intensiv gegeben — für bläuliche Nüancen verwende man statt des Gelbholzes, Fissetholz. Man streift das Fell aus und giebt nun die bis zur Sättigung erforderlichen Anstriche mit der Lösung des Anilinfarbstoffes, wobei zu bemerken ist, dass letztere kalt aufgetragen werden kann. Die Lösung des Farbstoffes erfolgt auf folgende Weise: Hat man Jodgrün in Teigform, welches zwar jetzt wenig im Handel mehr vorkommt, so bringt man 250 Gramm davon in 10 Liter Wasser, welches eine Temperatur von nicht viel über + 30° C. haben darf, und dem man 1/4 Liter Essigsäure zugesetzt hat, rührt etwas um oder schüttelt, wenn man die Farbe in einer Flasche angesetzt hat, was besser ist, diese einigemal tüchtig auf, und lässt die Mischung ein bis zwei Tage stehen, wonach die Farbe für den Gebrauch fertig ist und in Quantitäten nach Bedarf verwendet werden kann. — Benützt man aber Methylgrün, welches in

Pulverform im Handel vorkommt, so werden 87 bis 105 Gramm davon in 10 Liter Wasser, welches in diesem Falle + 60° bis 70° C. haben darf, unter öfterem und längerem Umrühren gelöst. Diese Farbe kann schon nach einigen Stunden gebraucht werden. Da das Methylgrün einen stark blauen Ton hat, so kann man der Lösung etwa 8,5 Gramm Pikrinsäure zusetzen, welche man früher in $^{1}/_{2}$ Liter kochenden Wassers gelöst hat.

Bisher *wurde der Papierstoff* entweder mit substantiver Farbe vor der Fabrikation oder mit adjectiver Farbe nach derselben gefärbt; in dem einen Falle erhielt man ein durch und durch gefärbtes, im anderen ein einseitig gefärbtes Produkt. Mit Anilinlacken kann das Papier auf beiden Seiten auf einmal in den prachtvollsten unendlich oft zu nüancirenden Farben gefärbt werden. Man wendet dieselben Harze an, welche Springmühl zum Färben von Glimmer und Glas empfohlen hat (S. 422), nur muss man leichtflüssige, also in gleichen Mengen Alkohol viel weniger Harz enthaltende Lacke nehmen. Die Harzlösung durchdringt das Papier ganz und gar und verleiht ihm einen vollständig gleichmässigen Farbenton, und je nach der Art des angewendeten Harzes auch einen gewissen Glanz. Farbstoff und Harzlösung kann man getrennt aufbewahren, doch verderben auch die fertigen Farbenlacke in der Regel nicht leicht. Carton-, Schreib-, Brief-, wie jedes ungeleimte Papier kann in ausgezeichneter Weise gefärbt werden, indem man das zu färbende Produkt durch den in einem flachen Gefässe befindlichen Farbenlack zieht und zum Trocknen aufhängt. Auch durch Begiessen der einen Seite des Papiers kann man, bei nicht zu dickem Material, ein vollkommen gleichmässig gefärbtes Papier erhalten, das dabei nach dem Trocknen so dicht wird, dass man, besonders bei Cartonpapier, durch Uebergiessen der einen Seite mit einem anders gefärbten Farbstoffe ein auf beiden Seiten verschieden gefärbtes Papier erhalten kann. Der Farbenton wird durch die Menge des angewendeten Farbstoffes und die Art des Harzes modificirt. Sandarack erzeugt eine matte, Schellack und die meisten anderen Harze eine glänzende Farbe. Durch Zusatz von geringen

Mengen ätherischer Oele zu den Lacken wird das Papier zugleich parfümirt. Durch Mischen verschiedenfarbiger Lacke lassen sich alle nur denkbare Farben erzeugen und ebenso auf Leder, Leinwand, Seide und glatter Wolle befestigen, besonders wenn diese Stoffe, wie bei Briefmappen u. dergl. aufgezogen werden. Einbände von Büchern etc. können auch fertig mit den Anilinlacken beliebig und leicht gefärbt werden. Auch mittelst einfachem Fixiren der Anilinfarben mittelst Albumin lassen sich dieselben sehr gut' färben. Das Albuminpapier der Photographen ist hierzu besonders geeignet. — Vegetabilisches Pergament lässt sich direkt färben. Bei der *Tapetenfärberei* werden die Anilinfarben, wie andere, im Leim verrührt und fliessen in mehr oder weniger dünnem Strahl, je nach der Stärke und Breite der Striche, die hierbei werden sollen, auf das Stück Tapete, welches unter dem Farbebehälter vorbeibewegt wird. Muster werden bedruckt.

Es handelt sich öfters, besonders beim *Färben des Glases und Glimmers*, das jetzt häufiger sowohl zu Luxusgegenständen als auch zu Brillen und Lampencylindern, Ofenthüren etc. gebraucht wird, darum, durchsichtige farbige Lacke herzustellen, welche bei geringer Dicke hinlängliche Intensität besitzen. Am besten eignen sich zu diesem Zwecke die Anilinfarben, und zwar die Auflösungen derselben in weingeistigen Lacken. Ferd. Springmühl stellte Lösungen der verschiedensten Harze und separate Anilinlösungen dar, und erhielt bei der Anwendung meist sehr befriedigende Resultate. Die zu färbenden Gegenstände müssen, um ein schönes Produkt zu erhalten, vollkommen rein, klar und nicht zu dick sein. Glimmer wird vorher in die für ihn bestimmte Fassung gebracht und ebenso wie das Glas vorher auf + 30° C. erwärmt. Das Harz und die Anilinlösungen werden zu der Operation je nach Belieben gewählt und dem Bedürfniss angepasst. In der Regel leistet gebleichter Schellack die gewünschten Dienste, während die Hinzufügung von anderen Harzen fast immer zulässig, oft sogar rathsam ist. Man löst in 90 bis 95% Alkohol bei gelinder Temperatur in verschlossenen Gefässen das gepulverte Harz in hinreichender Menge auf, filtrirt nach 24 Stunden möglichst schnell durch

Asbest und schützt die Lösung vor Luftzutritt. Ist sie dünn geworden, so kann man sie durch Eindampfen im Wasserbade leicht bis zu einer beliebigen Concentration verdicken; Sandarack, in geringer Menge zugesetzt, erhöht die Elasticität und Dauerhaftigkeit des Lackes; Terpentin und Terpentinöl den Glanz; andere Harze sind bei einzelnen Farben von gutem Einfluss. Die weingeistige concentrirte Farbelösung wird für sich hergestellt und jedesmal vor dem Gebrauch dem Lack zugesetzt. — Anilinviolet wurde im stärksten Alkohol gelöst, einige Tropfen Essigsäure zugesetzt und mit der Lösung schwach erwärmt, wobei keine Trübung eintreten darf. Die erhaltene, tief dunkelgefärbte, noch leichtflüssige Lösung auf Glas und Glimmer gebracht, die bis + 30° C. erhitzt war, und das Produkt einer mässigen Temperatur (+ 20° bis 25° C.) ausgesetzt, bis der Lack getrocknet war, gab eine klare und geschmeidige, zugleich sehr intensive Farbschicht, welche durch Wasser und Luft nicht beeinflusst wurde. — Anilingelb gab, auf durchsichtigen Gegenständen in gleicher Weise angewendet, eine zu wenig intensive Farbe, welche durch das nochmalige Auftragen auf Kosten der Gleichmässigkeit etwas verstärkt werden konnte. — Anilinblau lässt sich auf verschiedene Weise herstellen. Schon durch Kochen einer rothen, fuchsinhaltigen Schellacklösung mit kohlensaurem Natron erhält man einen blauen Lack, der jedoch zum Färben von Glas und Glimmer sich nicht als geeignet erwies; durch das Trocknen schrumpfte der Ueberzug zusammen, was durch das kohlensaure Natron und dessen Wassergehalt hauptsächlich hervorgerufen wurde. Auch die fuchsinhaltige Schellacklösung allein nach dem Auftragen auf der Platte erhitzt, verwandelt sich in Blau, wobei jedoch die Durchsichtigkeit durch viele kleine Bläschen, welche durch das Erhitzen entstehen, beeinträchtigt wird. Es ist daher, um einen schönen blauen Ueberzug, der bei Brillengläsern oft sehr erwünscht ist, zu erhalten, am zweckmässigsten, das reine, käufliche Anilinblau gelöst anzuwenden. — Anilinroth (Fuchsin) erzeugt, so lange es keiner hohen Temperatur ausgesetzt wird, mit Schellacklösung einen prächtigen und vollkommen durchsichtigen Ueberzug,

der durch Zusatz von Gummi-Gutti eine grössere Beständigkeit erhält. Beim Fuchsin sind andere Harze, wie Sandarack, Terpentin etc. in alkoholischer Lösung zu empfehlen. In Anilin, aus Fuchsin und salpetriger Säure dargestellt, liess Springmühl, da es in Alkohol leicht löslich ist, in gleicher Weise zu gelben Lacken verwenden, durfte aber nicht über + 100° C. erhitzt werden. — Anilinbraun wollte keinen gleichmässigen und undurchsichtigen Ueberzug geben, welche Harze angewendet sein mochten, was wohl theils daran liegt, dass selben ein ganz reines Anilinbraun zu Gebote stand. — Anilingrün (das tanninsaure Grün) in Alkohol gelöst und in nicht zu grosser Menge dem Lacke zugesetzt, bringt einen glänzend hellen und dauerhaften, — Corallin einen gegen Licht nicht beständigen Ueberzug hervor. Emeraldin und Aethylrosanilingrün werden am besten stets vor dem Gebrauche aufgelöst und mit concentrirtem Lacke in Verbindung gebracht. Man kann so fast alle Theerfarben zur Lackbereitung verwenden, wobei man nur auf deren Reinheit und einen nicht zu hohen Wassergehalt zu achten hat. Die Farbholzextrakte und sonstigen Farbstoffe eignen sich alle schlechter als die Anilinfarben zu dem genannten Zwecke; bei einigen, z. B. dem Indigo, stehen sogar offenbare Hindernisse der Anwendung im Wege. Auffallend schöne Farbschichten erhält man mit gefärbten Lösungen der Schiessbaumwolle in Aether. Man stellt das gefärbte Collodium auf folgende Weise dar: Besonders zu diesem Zwecke bereitete, unter dem Namen Collodiumwolle im Handel vorkommende Schiessbaumwolle wird in einer verkorkten Flasche mit einem Gemisch von 2 Volumtheilen Aether und 1 Volumtheil Alkohol von 95 $^0/_0$ übergossen, so dass eine dickflüssige klare Masse entsteht. Zu dieser wird eine abgemessene Menge Aether zugesetzt, bis sie so flüssig ist, dass sie auf eine Glasplatte gegossen durch Bewegen derselben leicht vertheilt werden kann. Alsdann löst man den Anilinfarbstoff in, dem Volumen nach, halb so viel reinem Alkohol, wie die nachträglich dem Collodium zugesetzte Menge Aether beträgt, setzt diese Farbstofflösung der Auflösung der Schiessbaumwolle hinzu und

schüttelt stark um. Diese Collodiumlacke können beliebig lange aufbewahrt werden. Alle im Spiritus löslichen Anilinfarben lassen sich zu diesen Lacken verwenden und können durch Mischen der Farben Lacke in den mannichfaltigsten Nüancen erzeugt werden, die, auf Glas gegossen, nach 1 bis 2 Minuten trocknend ein Häutchen erzeugen, das an Gleichmässigkeit, Durchsichtigkeit und Glanz den mit Anilinlacken hervorgebrachten Ueberzug bei weitem übertrifft und selbst an glatten Gegenständen, besser aber auf mattem Glase oder Glimmer haftet. Auch Papier lässt sich mit gefärbtem Collodium in möglichst dünnflüssiger Lösung schöner färben als mit Anilinlacken, wesshalb es auch zum Ueberziehen von Photographien oder bedruckten Bildern benutzt werden kann, die damit übergossen und dann getrocknet werden. Einen schönen Effekt erzielt man auch durch Uebergiessen des Staniols mit gefärbtem Collodium in der geeigneten Verdünnung, wenn das Staniol vorher von allem Fett befreit, mit einer farblosen Lösung von arabischem Gummi überstrichen und dieser vollständig getrocknet war. Die Collodiumhaut ist besonders bei Zusatz von etwas Terpentinöl sehr elastisch und kann, wenn die Platte vor dem Auftragen kalt war, compakt abgelöst werden, worauf man das farbige Häutchen in Figuren (Carreaus, Kreise u. s. f.) schneiden und alsdann wieder mit farblosem Gummi auf durchsichtige Gegenstände kleben kann. Aetzt man Glas oder Glimmer vorher, so haftet das Collodiumhäutchen sehr fest, wobei allerdings die Durchsichtigkeit verloren geht. Durch Aetzen einzelner Stellen oder Figuren in der Platte, kann man auf diese Weise gefärbte Glas- oder Glimmerbilder erhalten, indem die geätzten Stellen nur durchscheinend, die nicht geätzten durchsichtig sind. Man überzieht zu diesem Zwecke die Tafel mit dünnem Wachs oder mit dem sogenannten Kupferstecherfirniss, legt die zu ätzenden Stellen mit einem stählernen Stifte frei und bringt sie, so vorbereitet, in einen verschlossenen Bleikasten oder auf eine Plattirschale, auf deren Boden sich gepulverter Flussspath und Schwefelsäure zur Entwickelung der Fluorwasserstoffsäure befinden. Nach einigen Stunden entfernt man die

Wachsschicht, reinigt die Platte mit Aether und Alkohol und lackirt. Ist eine Operation misslungen, so kann man natürlich mit dem Lösungsmittel der Harze den Lack wieder entfernen und von Neuem auftragen.

Die im Handel in der letzten Zeit aufgekommenen sogenannten *Prachtlacke* sind meistentheils mit Anilin gefärbte Harzlösungen, transparente Anilinlacke und werden viel zu theuer bezahlt. E. Jacobsen, der sich mit der Darstellung dieser Farben befasst hat, sagt, dass das Anilin nicht nur Kautschuk (in der Wärme in ziemlich bedeutender Menge) löse, sondern auch alle Harze mit sauren Eigenschaften, Anilinfarbstoffe etc. Schellack löst sich völlig in Anilin auf, und färbt man die dickliche Lösung mit einer concentrirten Lösung einer Anilinfarbe in Anilin, so erhält man Farblösungen, die sich sehr gut zum Malen transparenter Bilder auf Glas, zum Malen auf Porcellan (Vorschreiben von Schildern etc.) eignen. Anilinfarben in Anilin gelöst, besitzen in der Transparenz ein hohes Lüster und die schellackhaltige Farblösung haftet ganz vortrefflich auf Glas und Porcellan. Man kann auch direkt Anilinfarbstoffe in der Schellack-Anilinlösung durch Erwärmen auflösen, nur nicht Fuchsin, weil dies bekanntlich durch Erhitzen mit Schellack in Blau (Bleu de Mulhouse) übergeführt wird, deshalb muss man eine kalt bereitete Lösung von Fuchsin in Anilin kalt mit der Schellack-Anilinlösung mischen. Diese Farblösungen lassen sich auf der Palette auch mit Oelfarben mischen und man kann dadurch in einzelnen Fällen eine Brillanz der Töne erzeugen, welche Oelfarben sonst nicht zeigen, nur muss der zu den Oelfarben verwendete Firniss absolut bleifrei sein; auch darf man die Anilinfarben nicht mit Bleifarben mischen, sollen sie nicht, namentlich Fuchsin, rasch zerstört werden.

Zur Darstellung der farbigen *Anilin-Tinten* — also der rothen, blauen, violetten, grünen und gelben Tinte — nimmt man die betreffenden wasserlöslichen Anilinsalze, welche man einfach im Waser auflöst. Eine Vorschrift, welche zunächst für rothe Tinte bestimmt, vorschreibt, das spirituslösliche Fuchsin in der 10fachen Menge Spiritus von 90 % zu lösen

und dann mit einer genügenden Menge Wasser zu verdünnen, ist verwerflich, da aus einer so bereiteten Tinte das Fuchsin sich binnen kurzer Zeit völlig ausscheidet, so dass die Tinte farblos und die Schrift körnig wird. Dasselbe findet statt, wenn man die anderen Anilin-Tinten nach der erwähnten Vorschrift aus spirituslöslichem Farbstoff bereitet. Die rothe Tinte bereitet man, nach C. H. Viedt, indem man 1 Theil wasserlösliches Diamant-Fuchsin in 150 bis 200 Theilen siedendem Wasser auflöst. Nach dem Erkalten ist die Tinte sofort zu gebrauchen. Zusatz von arabischem Gummi ist nur für sehr langsam und fest schreibende Personen nöthig, für welche man 3 Theile weissestes arabisches Gummi oder weisses Dextrin in 6 Theilen Wasser gelöst, zusetzt. Die Tinte fliesst leicht, ohne zu „klecksen", schimmelt nie und hat eine feuerige Farbe, welche allerdings nicht die Schönheit des Carmins erreicht, dafür ist diese Tinte aber haltbarer, viel billiger und leichter herzustellen. Ihr Farbenton spielt etwas in's Violette, indessen kommt jetzt ein Diamant-Fuchsin (von Knosp) in den Handel, welches sich durch eine schöne corallenrothe Färbung auszeichnet. Die Farbe der Fernambuktinte ist weniger schön.

Copirfähige rothe Anilintinte bereitet H. Schürmann aus 15 Gramm Diamantfuchsin, 2 Liter Wasser, 20 Gramm Glycerin und 40 Gramm weissestem arabischen Gummi. Auf die Güte des Fuchsin kommt sehr viel an und muss dasselbe auf Verunreinigungen sowie auf dessen Farbevermögen mittelst der kolorimetrischen Methode früher geprüft werden. — Die blaue Tinte erreicht gleichfalls nicht den Farbenton einer gut bereiteten Berlinerblau-Tinte, da sie stets ein wenig in's Graue sticht. Wer aber weiss welche Mühe die Herstellung einer Berlinerblau-Tinte kostet, und wie empfindlich diese ist, wird die Anilintinte vorziehen. Die Indigo- und Indigocarmin-Tinte stehen der Anilintinte nach. Zur Darstellung der Tinte löst man 1 Theil wasserlösliches Blau (Bleu de nuit, Bleu de Paris) in 200 bis 250 Theilen siedendem Wasser auf. Die mit der Tinte gemachten Schriftzüge dürfen nach dem Trocknen nicht kupfrig glänzen; ist diess der Fall, so muss man der

Tinte noch Wasser zusetzen. Im Uebrigen verhält sich diese Tinte, wie die Fuchsin-Tinte.

Die violette Anilin-Tinte ist die verbreitetste von allen Anilin-Tinten. Beyer in Chemnitz verkauft sie als „Tinte für die elegante Welt“ (Encre pour la noblesse, Ink for the superiority); von anderer Seite wird sie als „Extrafeine violette Salontinte“ vertrieben; Nicutowsky in Berlin nennt sein Fabrikat „Furieuse et brillante Encre de Salon parisienne!“. Zur Bereitung derselben löst man 1 Theil wasserlösliches Blauviolet in etwa 300 Theilen Wasser auf. H. Schürmann löst 10 Gramm Methylviolet in 1 Liter Wasser und setzt 20 Gramm Glycerin und 40 Gramm weissestes arabisches Gummi zu, wodurch dieselbe copirfähig wird. Sie ist von ausgezeichnet feuriger Farbe, lässt den Farbstoff nie fallen, schreibt flüssig und leicht, und trocknet rasch. Sehr empfindlich ist sie jedoch gegen die gebräuchliche Copirtinte aus Blauholzextrakt, Alaun, Kupfervitriol, Schwefelsäure und Glycerin. Taucht man eine Feder, welche schon für Copirtinte diente, in die violette Anilintinte, so wird die Schrift sofort sehr blass und körnig. Die sogenannten Tintencartons stellt man dadurch her, dass man ungeleimtes Papier mit einer ganz concentrirten Auflösung des wasserlöslichen Blauviolletts tränkt, die Papierstreifen nach dem Trocknen eine Satinirmaschine passiren lässt und dann in entsprechende Stücke zerschneidet. Viedt kann in diesen Cartons nur eine höchst irrationelle Erfindung erblicken. Zum Gebrauch soll man dieselben in Stückchen reissen und mit Wasser übergiessen. Dabei hält aber die Papierfaser einen bedeutenden Theil (etwa 30 Procent) des Farbstoffes zurück, welcher also für die Tinte verloren ist. Ausserdem setzen sich die aufgeweichten Papierfäserchen stets in die Feder, so dass die Herstellung einer reinen Schrift bei Anwendung der Cartons nur möglich ist, wenn man die Tinte filtrirt, welche Operation den Cartons aber den einzigen Werth, nämlich den einer schnellen Tintenerzeugung auf Reisen u. s. w. rauben würde. Viedt sieht nicht ein, wesshalb nicht einfach das pulverförmige Blauviolet als Tintenpulver angewendet wird; es löst sich weit schneller,

ist auch transportfähiger als Cartons, und besitzt deren Mängel nicht. Um den Einwurf zu beseitigen, dass das Pulver abschmutzt, könnte man es in kleine Gelatinkapseln einfüllen, welche man dann durch einen Tropfen concentrirter Gelatinlösung oder besser mit heisser Lösung von arabischem Gummi dicht verschliesst. Es liesse sich leicht einrichten, dass eine Kapsel für eine bestimmte Menge Tinte ausreicht. — Die grüne Anilintinte ist die prächtigste von Farbe, aber auch die theuerste von allen. Zur Darstellung derselben löst man 1 Theil Jodgrün (ist nur wasserlöslich) in 100 bis 110 Theilen kochendem Wasser auf. Sie schreibt leuchtend blaugrün; soll der Farbenton mehr gelbgrün werden, so setze man etwas Pikrinsäure zu. Sie übertrifft die Grünspantinte und die sonstigen grünen Tinten bedeutend an Schönheit. Die gelbe Anilin-Tinte ist nicht zu empfehlen; eine Auflösung von 1 Theil Pikrinsäure in 120 bis 140 Theilen Wasser ist besser und billiger, übrigens wird gelbe Tinte nie gebraucht.

Zu Copir-Tinten lassen sich Anilin-Tinten nicht gut verwenden. Obgleich sie wasserlöslich sind und in Folge dessen bei jeder Befeuchtung abklatschen, sind die Schriftzüge doch nicht dick genug aufgetragen, um stark gefärbte Copien zu geben. Concentrirte Lösungen der Anilinsalze, welche diesem Uebelstande abhelfen würden, verwischen aber trocken leicht und liefern ausserdem eine metallisch glänzende Schrift.

Anilinschwarz ist wegen seiner Unlöslichkeit zu Tinten nicht verwendbar, in neuerer Zeit hat man indess einige Anilin- und Methylfarbstoffe von so intensiv blauschwarzer Nüance in wasserlöslicher Form hergestellt, dass diese sehr wohl als Pigment für schwarze Schreibtinten zu verwenden sind. Der eine Farbstoff kommt als „wasserlösliches Nigrosin“ in den Handel, löst sich bis auf einen geringen Rückstand im Wasser und liefert (1:80) ohne jeden weiteren Zusatz von Verdickungsmitteln eine im Glase sehr schön purpurblauschwarze Tinte, die schön und leicht aus der Feder fliesst, nicht schimmelt und wenn eingetrocknet, durch Wasser sofort wieder verwendbar gemacht wird. Sie erreicht nicht ganz die tiefe Schwärze

der Galläpfeltinten, besitzt aber einen milden sammtschwarzen Farbton. Obgleich aus einem wasserlöslichen Salze bereitet, verwischt sie sich trocken gar nicht, nass nur schwer, falls man sie nicht zu concentrirt macht; anderenfalls kann die Papierfaser den Farbstoff nicht ganz in sich aufnehmen, der Rest lagert sich lose auf der Oberfläche des Papiers ab und kann dann verwischt werden. Bei der völlig neutralen Reaction der Nigrosintinte werden selbstverständlich die Federn bestens conservirt und nur durch das Abschleifen der Spitzen auf dem Papier zuletzt unbrauchbar.

Coupier und Collin empfehlen das von ihnen fabricirte Blauschwarz, unter dem Namen „Indulin" bekannt, im Verhältniss von 20 : 1000 im Wasser zu lösen und als Tinte zu verwenden. Die hiermit auf Papier erzeugten Schriftzüge sind schön blauschwarz und widerstehen den chemischen Agentien, was die gewöhnliche Schreibtinte nicht thut; die Tinte greift auch die Stahlfedern nicht an und bleibt bis zum letzten Tropfen dünnflüssig, oder kann doch, wenn ausgetrocknet, durch Zusatz von Wasser wieder brauchbar gemacht werden. Sie besitzt jedoch den Uebelstand, dass sie nicht tief genug in das Papier eindringt, wesshalb die Schriftzüge sich durch Wasser fortwaschen lassen. Dagegen ist dieselbe zum Gebrauche für Schulen sehr zu empfehlen, da sie für diesen Zweck den grossen Vortheil hat, dass damit hervorgebrachte Flecke durch einfaches Waschen mit den gewöhnlichen Waschmitteln zu entfernen sind. Was die *waschächten schwarzen Zeichentinten* anbelangt, so erhalten diese, selbst nach den besten Vorschriften aus Höllenstein bereiteten, Waschtinten, nicht lange ihre schöne schwarze Farbe. Der Grund dafür mag weniger im Gewebe selbst, als in den verschiedenen Waschmitteln zu finden sein, mit welchen jeweilig die Wäsche behandelt wird. Wahrscheinlich trägt der Gebrauch der Chlorpräparate in der Wäsche dazu bei, die Silbertinte auf der Wäsche in eine leichter entfernbare Silberverbindung (Chlorsilber) zu verwandeln. Vielleicht das einzige Schwarz (ausser Kohle), welches durch Chlor nicht gelöst wird und fest auf der Faser haftet, ist das Anilinschwarz, welches vor dem Silber

ausserdem den Vorzug grösserer Billigkeit besitzt, und giebt E. Jacobsen eine Vorschrift zu einer Anilinzeichentinte, welche in jeder Beziehung vorzüglich ist.

Man bereitet No. I Kupferlösung: 8,52 Gramm crystallisirtes Kupferchlorid, 10,65 Gramm chlorsaures Natron und 5,35 Gramm Chlorammonium werden in 60 Gramm destillirten Wassers gelöst. No. II Anilinlösung: 20 Gramm salzsaures Anilin werden in 30 Gramm destillirten Wassers gelöst und dazu 20 Gramm einer Lösung von Gummiarabicum (1 Gummi, 2 Wasser) und 10 Gramm Glycerin gemischt. —

4 Theile der Anilinlösung mit 1 Theil der Kupferlösung in der Kälte gemengt, geben eine grünliche Flüssigkeit (man kann, um die Schrift von vornherein sichtbarer zu machen No. II mit etwas Anilinblau färben), welche direkt zum Zeichnen der Wäsche verwendet werden kann, sich aber nur einige Tage lang unzersetzt erhält; (zum Kochen erhitzt, scheidet sich sofort Anilinschwarz pulverförmig ab); wesshalb es nöthig ist No. I und II getrennt aufzubewahren und erst kurz vor dem Gebrauche zu mischen. Das Zeichnen selbst kann mit der Feder sowohl, wie auch mit dem Pinsel und Schablone geschehen; sollte die Flüssigkeit nicht gehörig aus der Feder fliessen, so kann man sie mit etwas Wasser verdünnen, ohne befürchten zu müssen, dass dadurch die Intensität der Farbe beeinträchtigt würde. Die Zeichnung erscheint auf dem Gewebe zuerst blassgrün, wird aber beim längeren Liegen an feuchter Luft schwarz; sie schwärzt sich augenblicklich, wenn man die Rückseite des Gewebes mit einem heissen Plätteisen überfährt, oder die Zeichnung über einer Spiritusflamme erwärmt. Da durch trockene Hitze die gezeichneten Stellen aber leicht brüchig werden, thut man besser, die gezeichnete Stelle des Gewebes dicht über ein Gefäss zu halten, in welchem sich heftig siedendes Wasser befindet. Die Temperatur der entweichenden Wasserdämpfe genügt fast augenblicklich, die Entstehung von Anilinschwarz zu veranlassen. Nach dem Dämpfen wäscht man die gezeichnete Stelle leicht im warmen Seifenwasser, wodurch die Farbe schön blauschwarz nüancirt wird. Für den Verkauf theilt diese Zeichentinte mit allen

anderen den Uebelstand, dass sie aus zwei Flüssigkeiten besteht, womit das allzu bequeme Publikum sich nie recht befreunden will. — Ob eine rothe, violette, blaue Tinte, Anilintinte ist, oder Carmin-, Berlinerblau-, Blauholz-, resp. Indigotinte etc. kann man einfach durch Eindampfen der betreffenden Tinte ermitteln. Der bei Anilintinten zurückbleibende Rückstand ist grüngolden oder kupferig glänzend, der Rückstand der anderen Tinten aber nicht.

Eine sehr gute *Stempelfarbe* besteht nach Julius Müller aus 1 Theil krystallisirtem, sogenanntem röthlichen Anilinviolet gelöst in 30 Theilen Alkohol, welcher Lösung dann 30 Theile Glycerin beigefügt werden. Die schön gefärbte Flüssigkeit wird auf Stempelkissen gegossen, mit einer Bürste verrieben und nun wie gewöhnlich zum Stempeln benutzt. G. Pokorny löst 1 Theil Alkaliblau in 30 Theilen Alkohol und 30 Theilen Glycerin und setzt der Lösung $^1/_8$ Theil reiner Schwefelsäure zu.

Im Jahre 1874 brachte Jacobsen sogenannte *Copirtintenstifte* in den Handel, welche als Ersatz für Bleistift und Copirtinte dienen können. Dieser Tintenstift giebt auf trockenem Papier eine Bleifederschrift, welche sich ohne Beschädigung des Papiers nicht durch Reibgummi entfernen lässt und von welcher durch starkes aber nicht übermässig gefeuchtetes Copirpapier ohne grossen Druck oder durch Streichen mit dem Falzbein, sich mehrere reine Abzüge machen lassen. Ein Verlaufen der Schrift, wie bei Anwendung gewöhnlicher Copirtinte, findet bei richtiger Anfeuchtung des Papiers nicht statt. Die Originalschrift erscheint nach dem Copiren als Tinte, aber auch dann, wenn vor dem Schreiben das Papier leicht angefeuchtet werde. Lässt man die Schrift auf trockenem Papier einige Tage hindurch stehen, so wird sie innerhalb des Papiers durch die Feuchtigkeit der Luft in Tinte verwandelt und copirt dann nicht so gut mit gewöhnlichem Wasser als sofort nach dem Schreiben. Benutzt man aber dann statt Wasser starken Essig zum Copiren, so erhält man immer noch mehrere gute Copien. Zum Copiren ist Seidenpapier oder jedes durchscheinende Postpapier anzuwenden. Je weniger glatt (satinirt)

das zu beschreibende Papier ist, desto besser greift der Stift an, desto mehr Copien kann man erhalten. Mit dem Tintenstift lässt sich auch auf geöltem Papier (Pauspapier) schreiben. Die Schrift wird auf demselben auch ohne Anfeuchtung violet. Der Gebrauch des Tintenstiftes empfiehlt sich besonders Kaufleuten, Reisenden, Architecten (zum Fixiren und Copiren von Skizzen u. s. w.). Der Tintenstift ist ausserdem das beste Material zum Beschreiben der Postkarten, da er vorzugsweise auf nicht glattem, starkem Papier die intensivste Schrift und die besten Copien zu machen erlaubt. Zum Anspitzen bedient man sich am besten einer Feile; der Abfall giebt, in Wasser gebracht, eine schöne (Anilin-)Tinte. — Auf den ersten Blick erscheint die Herstellung solcher Stifte sehr einfach, und nichts ist näherliegend — das Princip als bekannt vorausgesetzt — als Graphit, mit und ohne Thon, mit einem der im Wasser löslichen intensiven Farbstoffe (von denen das wasserlösliche Anilinroth zunächst am geeignetsten erscheint) mit oder ohne Zusatz eines Bindemittels, Traganth, Dextrin etc., einzudampfen, durch Ausrollen oder Durchpressen in Stiftform zu bringen und zu trocknen. Stifte, so hergestellt, zeigen aber den grossen Uebelstand, sehr hygroscopisch zu sein und dann beim Schreiben zu schmieren; auch erfordert diese Art der Darstellung viel grösseren Aufwand an Zeit und Arbeit, als der Weg, welcher definitiv zur Herstellung der Tintenstifte eingeschlagen wurde. Es werden dazu einige pulverförmige Gemische, im Wesentlichen bestehend aus Graphit und Anilinviolet oder einem anderen schmelzbaren und im Wasser löslichen Farbstoff, in eiserne Stiftformen geschüttet, in welchen auf besonders construirten erhitzten Pressen die Mischungen zum Schmelzen gebracht werden, wo sie also durch Druck und Hitze die fertige Stiftform erhalten. Durch Zusatz von Thon, Infusorienerde, Barytsulfat, Gyps, Kreide u. dgl. sowie durch grösseren oder geringeren Gehalt an Graphit kann man die verschiedensten Härtegrade erzielen.

Faber fabricirt diese Stifte in 4 verschiedenen Härtegraden. Nach dem für Frankreich erhaltenen Patente wird hergestellt:

No. I sehr weich: aus 50 Theilen Anilinfarbstoff (im Original steht hier wie im folgenden „Anilin"; Anwendung findet bis jetzt wohl nur Anilinviolet und Anilinroth), 37,5 Theilen Graphit und 12,5 Theilen Kaolin;

No. II weich: 46 Theile Anilinfarbstoff, 34 Theile Graphit, 24 Theile Kaolin;

No. III hart: 30 Theile Anilinfarbstoff, 30 Theile Graphit und 24 Theile Kaolin;

No. IV sehr hart: 25 Theile Anilinfarbstoff, 24 Theile Graphit und 50 Theile Kaolin.

Die Bestandtheile werden höchst sorgfältig zusammengerieben und zusammengemengt, dann wird die Masse mit Wasser zu einem gleichmässigen Teig angerührt, der durch eine durchlöcherte Platte gepresst und so in Stäbchen von bestimmter Dicke und Länge verwandelt wird. Die Stäbchen werden wie gewöhnlich getrocknet und erhalten die genügende Consistenz.

Phenylfarbstoffe.

Bekanntlich ist das Steinkohlentheeröl das an Phenylsäure reichste, und wohl ausschliesslich zu deren Darstellung im Grossen verwendbare Material; wie schwierig sich jedoch aus demselben ein Produkt gewinnen lässt, lehrt schon der Umstand, dass im Handel wenige Produkte zu finden sind, welche sich in so verschiedenen Zuständen der Reinheit darbieten, wie gerade die Phenylsäure. Ganz besonders ist es das Naphtalin im Verein mit noch anderen starren Kohlenwasserstoffen, dessen Beseitigung den Fabrikanten die meiste Mühe verursacht. Wie sehr dieser Umstand von dem Entdecker der Phenylsäure, F. Runge, gewürdigt wurde, geht schon aus dem Verfahren zu deren Bereitung hervor, welches dieser tüchtige Forscher hinterlassen hat. Derselbe schreibt nämlich vor, die aus ihrer Kalkverbindung abgeschiedene unreine Säure (Runge behandelt das rohe Oel direkt mit Kalkmilch) zu destilliren, dann das Destillat in Wasser zu lösen und die so erhaltene Lösung mit basisch-essigsaurem Bleioxyd zu vermischen. Der entstandene Niederschlag soll getrocknet und destillirt werden. Was übergeht, soll das reine, von ihm Carbolsäure genannte Produkt sein. Wie leicht ersichtlich, verfolgte Runge durch die Aufnahme der rohen Säure in Wasser keinen anderen Zweck, als die Ausscheidung des Naphtalins und er verfuhr dabei ganz rationell; bedenkt man jedoch, dass die Phenylsäure nur etwa in ihrem 30fachen Volumen Wasser löslich ist, so wird klar, dass seiner Methode schon desshalb eine praktische Bedeutung nicht zu-

28*

kommt. Eine in dieser Hinsicht viel bessere Bereitungsart hat Laurent gelehrt; sie ist es, welche in ihren Grundzügen noch heute befolgt wird. Gelang es aber nach dieser Vorschrift, ein ziemlich, wenn auch nicht völlig naphtalinfreies Präparat zu erzielen, so mag dies dem Umstande zuzuschreiben sein, dass Laurent ein bei weitem naphtalinärmeres Oel besass, als es jetzt in die Hände der Fabrikanten kommt; es ist nämlich bekannt, dass vor 40 Jahren die Vergasung der Steinkohlen bei einer viel mässigeren Hitze ausgeführt wurde, als dies heutzutage der Fall ist. Die Folge davon war, dass ein an Naphtalin weniger reicher Theer entstand, doch kann trotzdem die von Laurent erhaltene Phenylsäure der Anforderung völliger Reinheit nicht Genüge leisten. Der beste Prüfstein für die Reinheit krystallinischer, organischer Substanzen ist nämlich ihr Schmelz- und Siedepunkt. Je höher ersterer und je niedriger letzterer, desto reiner ist die Verbindung. Nach Gerhardt liegt der Schmelzpunkt des Laurent'schen Phenols zwischen 34 bis 35° C.; nun kommt aber der genannte Körper vor im Handel von einem Schmelzpunkte von 42° C. und ja selbst noch etwas höherer. Andererseits wird der Siedepunkt des geschmolzenen Phenols zu 183,3 bis 184,1° C. angegeben, während Laurent ihn als zwischen 187 bis 188° C. liegend angiebt. —

Das Steinkohlentheeröl ist bekanntlich ein Gemenge von verschiedenen Stoffen. Approximativ finden sich unter ihnen $^{1}/_{8}$ welche an Alkalien bindbare Produkte geben. Adolf Ott fand die direkte Behandlung dieses Oeles mit Alkalien oder alkalischen Erden, wie Runge sie vorschlägt, aus folgenden Gründen nicht rationell: 1) weil zu grosse Gefässe nothwendig sind, 2) weil die bedeutenden Mengen von Naphtalin störend auf die Scheidung einwirken und 3) weil dieses auch der dunklen Farbe des Oeles wegen der Fall ist. Man könnte zwar zur Beseitigung des unter 2) angeführten Hindernisses zur Ausfrierung des Naphtalins, resp. der festen Kohlenwasserstoffe schreiten, allein es ist dasselbe, wo andere Mittel zur Verfügung stehen, denn doch zu kostspielig. Abgesehen hiervon, liesse sich dadurch immer nur ein gewisser Theil

entfernen, indem die Oele, nachdem sie auf diese Weise behandelt worden sind, sich selbst überlassen, nach kurzer Zeit noch beträchtliche Mengen davon abscheiden. Schon Laurent sprach es aus, dass durch die Einwirkung des Sauerstoffes die brenzlichen Oele zersetzt und hierdurch die festen Kohlenwasserstoffe frei werden. Alles dieses sind Umstände, welche nöthigen zur Destillation zu greifen. Man trennt hierbei in zwei Fractionen. Als erste, A, wird diejenige aufgefangen, welche bis zum eintretenden Erscheinen von Naphtalindämpfen (212° C.) übergeht; das später Ueberdestillirende fängt man als zweite Portion, B, auf. Die Fraction A, welche sämmtliche Phenylsäure enthält, wird durch eine neue Destillation in zwei Theile A' und B' gespalten, wobei man B' auffängt, wenn die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist. Obschon das Naphtalin sich erst bei oben angegebenem Wärmegrade bemerkbar macht, so enthält A nichts destoweniger noch bedeutende Mengen davon, und dass durch die Trennung der Flüssigkeiten von nicht übereinstimmendem Gehalte die Lösungsfähigkeit sich anders gestaltet, zeigt sich namentlich dann deutlich, wenn (nach dem Vorgange von Laurent) die Portion A in A' und B' gespalten wird. Aus A', welches den Hauptantheil an Phenylsäure enthält, scheidet sich kein Naphtalin aus, während B zum Theil zu einer butterartigen Masse erstarrt. Die Destillation selbst wird von Ott in einem liegenden Cylinder von Dampfkesselblech ausgeführt, welcher bei einem Inhalt von 10 Hektolitern ein Abzugsrohr von 7,5 Centimeter im Lichten besitzt. Das Condensationswasser wird während der Destillation stets auf ungefähr 70° C. erhalten. Um jedoch eine allfällige Verstopfung der Condensationsröhre durch Naphtalin zu verhüten, ist die Einrichtung getroffen, dass Dampf in die Abzugsröhre geblasen werden kann. Man erhält durch die Destillation des rohen Oeles von Fraction A 16,56 % (exclus. 1,66 % Wasser) und von Fraction B 67,17 % nebst 12,50 % Theer. Zur Gewinnung eines möglichst naphtalinfreien, phenylsäurehaltigen Oeles ist es unerlässlich, A, wie oben bemerkt, nochmals in zwei Fractionen zu spalten, und kann von diesen beiden nur die erste Hälfte

A' und die von dem ausgeschiedenen Naphtalin der zweiten Hälfte B' filtrirte Flüssigkeit der Behandlung mit Alkalien unterworfen werden. Es geschieht dieselbe in passenden Gefässen in bekannter Weise. Nöthig sind 500 Gramm festes Aetznatron für 10 Liter des phenylsäurereichen Antheils (Fraction A' + Fraction 1/2 B'); Ott erhielt durch Behandlung desselben 42,5 % Theeröl und 57,5 % phenylsaures Natron, resp. 5,42 % Theeröl und 7,18 % Phenylverbindung vom rohen Oele. Unterwirft man diese Verbindung sofort der Behandlung mit Salzsäure, wie der mit dieser Arbeit weniger Vertraute gewöhnlich verfährt, so wird man sich vergebens bemühen, ein krystallisirbares Produkt zu erhalten. Wenn auch keine Anzeichen dafür vorhanden sind, so enthält Fraction A' doch noch beträchtliche Mengen von Naphtalin. Sie sind weder durch Temperaturerniedrigung, noch durch fractionirte Destillation auszuscheiden. Unterwirft man A' aber der Behandlung mit Natron, hebt das sich an der Oberfläche ansammelnde Theeröl ab und unterwirft letzteres der Destillation, so wird man in der Vorlage bald nicht geringe Mengen von Naphtalin wahrnehmen; auch das phenylsaure Natron enthält solches. Leitet man jedoch durch die Fraction A' direkt einen Strom Chlorgas oder giesst man concentrirte Schwefelsäure dazu, so scheidet sich unter Dunkelfärbung der Flüssigkeit bald Naphtalin ab. Da ganz dieselbe Erscheinung eintritt, wenn man jene unter öfterem Umrühren längere Zeit der Luft aussetzt, so liegt die Erklärung nahe: in dem schweren Steinkohlenöle findet sich ein gewisser Antheil Naphtalin (oder fester Kohlenwasserstoff, wenn man will) in *gebundenem* Zustande und wird derselbe nur durch Oxydation und unter Färbung der brenzlichen Oele frei. Schon Laurent sprach dies aus; es ist zu erwägen, wie diese Erklärung auf das Nachdunkeln der Phenylsäure zutrifft. Ein reines Präparat färbt sich am Lichte nicht roth. Dagegen verliert ein unreines, wenn auch anfangs noch so farbloses Präparat, selbst in der Dunkelheit rasch seine Farbe, und dann zeigen einige Tropfen, in viel Wasser zertheilt, Naphtalin an. In der farblosen Phenylsäure entdeckt man diese Substanz nicht, auch

gelingt es *nicht immer*, in einigen Tropfen des Nachgedunkelten Naphtalin aufzufinden, wohl aber dann, wenn man 30 oder 40 Tropfen anwendet; es wäre daher die Ansicht, dass reine Phenylsäure sich färbe, sowie die, dass das Nachdunkeln der Brennöle bewirke, durch die richtigere zu ersetzen, dass diese Erscheinung einem Gehalte oxydirbarer brenzlicher Oele zuzuschreiben sei. Der Rest Naphtalin wurde nicht aus der genannten phenylsäurereichen Fraction, sondern aus der Natronverbindung abgeschieden. Wie leicht begreiflich, darf dies nur durch die Luft geschehen, welche man mittelst eines Blaseapparates durch die zuvor mit der Hälfte ihres Volumens Wasser verdünnte Flüssigkeit während der Dauer von mehreren Tagen hindurchstreichen lässt. Der Krystallisation entgegenwirkend sind ausserdem die dem Phenolhydrat homologen Kresyl- und Xylylalkohole, welche sich stets in variirenden Mengen in dem phenylsauren Natron finden. Da deren Löslichkeit geringer ist, wie die der Phenylsäure, so sind sie leicht zu entfernen, wenn man zu der filtrirten Flüssigkeit etwa $^1/_6$ bis $^1/_8$ der für die ganze Ausfällung nöthigen Säuremenge unter starkem Umrühren zusetzt; es fällt zunächst die durch die Einwirkung der Luft veränderte harzige Substanz, gemengt mit mehr oder weniger Phenylalkohol, Kresylalkohol, Xylylalkohol etc. nieder. Ein zweiter Säurezusatz fällt hauptsächlich Kresylalkohol, und nach einigen Versuchen gelingt es gewöhnlich, die Menge der Säure so zu treffen, dass durch die dritte und letzte Ausfällung fast reiner Phenylalkohol erhalten wird, der schon nach einmaligem Destilliren krystallisirt. Die Destillation dieser mit einer theerigen Masse oft verunreinigten Masse wird passend in einem liegenden eisernen Cylinder vorgenommen, dessen Abzugsrohr, um die leicht vorkommende Zersetzung der Dämpfe zu verhüten, weit sein und von der Basis ausgehen muss. Zur Entfernung des Wassers, von welchem schon eine geringe Menge die Krystallisation der Phenylsäure verhindert, lässt man über die beinahe zum Sieden erhitzte Säure einen Strom trockener Luft gehen. Das erhaltene Destillat wird durch Chlorcalcium vollends entwässert und dann in Glasretorten einer fractionirten Destillation unter-

worfen*). Je sorgfältiger man gearbeitet hat und zwischen je engeren Grenzen man nun die Destillation auffängt, ein bei desto höherer Temperatur erstarrendes Produkt erhält man. Nach einiger Praxis gelingt es bald, ein Präparat zu erhalten, dass an dessen Reinheit nichts ausgesetzt werden kann. Betreffend die Entwässerung mit Chlorcalcium, sei hier noch auf einen Irrthum aufmerksam gemacht, welcher sich fast überall eingeschlichen hat. Es wird nämlich gesagt, man solle die Säure über das gepulverte Chlorcalcium destilliren. Wie leicht ersichtlich, ist jedoch auf eine solche Weise eine Entwässerung nicht zu bewirken, indem das Chlorcalcium lange vor der Temperatur, bei der die Phenylsäure übergeht, das anfänglich aufgenommene Wasser wieder abgiebt. Nur durch Chlorcalcium ist jedoch die Entwässerung ausführbar. Ott bemerkt noch, dass die nicht krystallisirte Carbolsäure zur Darstellung von Farbstoffen, namentlich zur Gewinnung von Corallin nicht geeignet ist.

In den Handel wird entweder das rohe carbolsaure Natron oder die rohe Carbolsäure gebracht, und muss deshalb vor deren weiterer Verarbeitung und Reinigung auf deren Werth geprüft werden. Dr. G. Leube jun. versetzt reine Carbolsäurelösungen von verschiedener Stärke mit Eisenchloridlösung (1 Theil Eisensalz und 9 Theile Wasser). Je stärker die Säurelösung, um so dunkler blau wird die Färbung der Flüssigkeit. Da anzunehmen ist, dass rohe Carbolsäure nicht selten mehr als die Hälfte ihres Gewichtes reine Carbolsäure enthält, so werden Lösungen von 25 Gramm, 20 Gramm, 15 Gramm, in je 10 CC. Wasser bereitet, zu jeder dieser Lösungen je 10 Tropfen der Eisenchloridlösung zugesetzt und die Gläser in einer Reihe nebeneinander aufgestellt. Diese Lösungen dienen zum Vergleichen, müssen aber erst gemacht werden, wenn die Probe der rohen Carbolsäure vorbereitet ist. Dazu werden 5 Gramm roher Säure in ein Glas gewogen, in welchem 100 Gramm Wasser enthalten sind, tüchtig ge-

*) Zur Rectification grösserer Mengen bedient man sich am besten eines Apparates, wie derselbe von Coupier zur fractionirten Destillation von Benzol angegeben worden ist.

schüttelt und einige Zeit stehen gelassen, bis der Theer sich oben angesammelt hat. Von dieser Lösung werden dann 10 CC., welche einem Gewichte von 5 Gramm Carbolsäure entsprechen, mittelst einer Pipette herausgezogen, dieselben mit 10 Tropfen Eisenchloridlösung versetzt und die eingetretene Färbung mit den Probelösungen verglichen.

Schädler fand die vorgeschlagene Methode für unzulänglich und gründet seine Methode einzig und allein auf das charakteristische Verhalten der Schwefelsäure zur Carbolsäure. Beide vereinigen sich zur Carbolschwefelsäure unter Erwärmung, während die Theerprodukte unter theilweiser Entwickelung von schwefliger Säure verkohlt werden. Behandelt man nun die verdünnte Lösung mit kohlensaurem Baryt (oder Bleiglätte), so bildet sich löslicher carbolschwefelsaurer Baryt (resp. Blei) und schwefelsaurer Baryt (von der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure herrührend), welcher letztere durch Flächenanziehung die verkohlten Partikelchen mit niederschlägt, oder aber es scheiden sich die nicht zersetzten Produkte als fettartige Massen an die Gefässwandungen ab. Der lösliche carbolschwefelsaure Baryt wird durch verdünnte Schwefelsäure gefällt und aus dem gebildeten schwefelsauren Baryt die Carbolsäure berechnet. Die Operation wird in der Weise ausgeführt, dass ungefähr 2 bis 3 Gramm der betreffenden Carbolsäure im Wasserbade erwärmt werden, um etwa vorhandenen Weingeist zu verflüchtigen; darauf wird vorsichtig ein gleiches Quantum concentrirte Schwefelsäure zugefügt und das Gemisch bei einer Temperatur von + 50° bis 60° C. stehen gelassen. Hierauf wird die verdünnte Flüssigkeit mit etwas überflüssigem kohlensaurem Baryt (oder Bleiglätte) behandelt; und durch Decantation filtrirt. Das Filtrat, welches nur eine gelbliche Färbung hat, wird darauf mittelst verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das Baryt — oder Bleisulphat gut ausgewaschen, getrocknet, nach dem Glühen gewogen und auf Carbolsäure berechnet.

H. Hager wendet folgende Methode der Gehaltsbestimmung an. Zunächst stellt man sich eine concentrirte Aetzkalilauge durch Auflösung von geschmolzenem Aetzkali in

Wasser dar. Dieselbe hat ein specifisches Gewicht von 1,4 bis 1,35. — 10 Volumen desselben mischt man mit 10 Volumen 95 % Weingeist und schüttelt um. Diese Mischung scheidet sich wieder in zwei Schichten, und man tröpfelt nur soviel destillirtes Wasser hinzu, bis bei sanftem Schütteln beide Schichten verschwinden. Hierzu reichen gewöhnlich $1\frac{1}{2}$ Volumen Wasser hin. Von dieser klaren Kalilauge wird 1 Volumen mit einem gleich grossen Volumen der rohen Carbolsäure stark durchgeschüttelt, und zwar giesst man in einen ca. 20 Centimeter langen und 1,2 bis 1,4 Centimeter weiten Reagircylinder zuerst eine 5 Centimeter hohe Schicht der Lauge, darauf eine 5 Centimeter hohe Schicht der rohen Carbolsäure, verschliesst mit dem Finger und schüttelt kräftig durch einander. Es entsteht eine trübe Flüssigkeit, welche man, um ihre Scheidung zu befördern, bis beinahe zum Aufkochen erwärmt und dann bei Seite stellt. Enthält die rohe Carbolsäure mehr als 30 %, so findet durch das Mischen allein schon eine merkliche Selbsterwärmung statt. Nach dem Erkalten hat sich die Mischung in 2 Schichten geschieden, eine untere rein schwarzbraune, und eine obere trübe und daher etwas hellere. Die Grenze zwischen beiden Schichten lässt sich, von oben betrachtet, recht gut erkennen, und die Vermehrung der unteren Schicht durch Anlegung eines Centimeterstabes abschätzen. Um nun aber die Höhe der unteren Schicht noch sicherer zu bestimmen, giebt man eine 5 bis 8 Centimeter hohe Schicht Petroleumbenzin dazu, durchschüttelt nur sanft und stellt bei Seite. Die obere Schicht hat sich dann in dem Benzin gelöst, ist durchsichtig geworden, und das Niveau der unteren Schicht ist leicht erkennbar. Zweckmässig ist es dann immer noch, die untere Schicht gelinde zu erwärmen, um etwa darin hängen gebliebene Benzinbläschen zum Aufsteigen zu bringen. Nach dem Erkalten misst man dann wieder, um wieviel die Höhe der unteren Schicht zugenommen hat, was die Menge roher Carbolsäure angiebt, die in dem zu prüfenden Kreosotöle vorhanden ist. Hat z. B. bei einem Volumen von 5 Centimeter Höhe die alkalische Schicht um 1 Centimeter zugenommen, so enthält das Kreosotöl

$^1/_5$ Volumen oder 20 Volumprocente rohe Carbolsäure. Wie Hager durch Versuche gefunden hat, erhält man dafür die Gewichtsmenge reiner Carbolsäure, wenn man $^1/_6$ der Volumprocentzahl abzieht. Im vorerwähnten Beispiele würde also der Gehalt an reiner Carbolsäure annähernd 16,7 Gewichtsprocente betragen.

Zu den meisten Zwecken muss die rohe Carbolsäure erst gereinigt werden. Schnitzler erhitzt trübes, schwarzes, sogenanntes Carbolnatron in einer kupfernen Blase über starkem Feuer so lange (etwa 10 Stunden), bis das Destillat milchig wird. Das Gesammtdestillat bestand aus Wasser, Naphtalin, Theerölen und Phenol. Die Hauptmenge des Phenols blieb mit dem Natron verbunden als eine nach dem Erkalten feste Masse zurück. Die Maximaltemperatur des Dampfraumes war + 17° C., die Temperatur der flüssigen Masse wurde nicht bestimmt, muss aber bedeutend höher sein. Die Masse wurde im Kessel in Wasser gelöst und ungefähr auf das Dreifache des ursprünglichen Volumens verdünnt. Nach einigen Tagen hatte sich ein Schlamm abgesetzt; eine Probe der klaren Lösung wurde durch Wasser getrübt. Aus der Lösung wurde das Phenol von Honiggeruch erhalten, welches durch ein Körnchen Chlorcalcium oder krystallisirten Phenols in wenigen Minuten erstarrte, so dass die Krystallmasse nur eben feucht erschien. Nur das zuletzt übergehende zeigte etwas mehr flüssige Theile; der letzte Rest war schwach gelb gefärbt. Die Krystalle sind durch eine Bunsen'sche Pumpe, bei welcher die Luft durch Baumwolle und Chlorcalcium gereinigt ist, ohne Verlust trocken zu erhalten. Die zwischen Papier gepressten trockenen Krystalle blieben im wohl verschlossenen Glase bei mässigem Tageslicht monatelang weiss; im offenen Glase erhielten sie bald einen violetröthlichen Schein und lösten sich schliesslich zu einer gelbrothen Flüssigkeit. Die Färbung wird hier offenbar durch Einwirkung auf Staubtheilchen der Luft hervorgerufen. Auf Papier der Sonne ausgesetzt, waren die Krystalle bald spurlos verschwunden; sie besitzen demnach in trockener Luft ein starkes Verdunstungsvermögen. Im Grossen wäre die Destillation in einer schmiede-

eisernen Blase mit Zinn-, vielleicht auch mit Blei- oder Kupferrohr auszuführen. Bei Abscheidung des Phenols durch Salzsäure muss die Neutralisation besonders sorgfältig geschehen: etwa bis zum beginnenden starken Aufbrausen, da ein Eisengehalt des Kühlrohrs eine Färbung hervorrufen könnte. Damit die geschmolzene Masse bei Anfangs hoher Füllung des Kessels schliesslich leicht von den letzten Dämpfen befreit werde, um also an Zeit, Feuerung und Kesselreparatur zu sparen, ist es empfehlenswerth, ein zweites Abzugsrohr mit Ventil entsprechend tiefer anzubringen. Nicht genügend erhitztes Carbolnatron liefert ein gelbgefärbtes, unangenehm riechendes Phenol. Selbst bei grösserem Gehalt an flüssigen, höheren Phenolen wird man auf diese Weise oder auch durch vorherige partielle Fällung einen grossen Theil des krystallisirten Phenols erhalten können. Die Angabe, dass geringe Mengen flüssiger Phenole die Krystallisation dauernd hindern können, scheint nur Muthmaassung zu sein; sie werden nur einen dem Lösungsvermögen entsprechenden Theil flüssig erhalten. Das Wesentliche dieser Methode beruht also auf der Möglichkeit des völligen Versagens resp. Unlöslichmachens oder Verkohlens der die spätere Färbung hervorrufenden Verunreinigungen. Ein Versuch mit phenylsaurem Kalk (mit überschüssigem Kalk) lieferte ein ungünstiges Resultat, da die Masse schwammig wurde und deshalb die Hitze schlecht leitete, so dass die oberen Parthieen theerige Bestandtheile zurückhielten und mit Naphthalinblättchen durchdrungen waren.

Bickerdicke destillirt zuerst die rohe, unreine, aus Carbolnatron abgeschiedene Carbolsäure für sich, um das meiste Wasser und Schwefelwasserstoff zu entfernen, dann mit 1 bis 2% wasserfreiem Kupfervitriol in völlig trockener Retorte. Das in trockenen Vorlagen aufgefangene Destillat krystallisirt bei + 16° C. am schnellsten, wenn ein vorhandener Krystall der Phenylsäure hineingeworfen wird.

Church löst die rohe Phenylsäure in wenig Wasser, so dass nicht sämmtliche Säure in Lösung geht. Die erhaltene wässerige Lösung wird mit einem Heber abgezogen und nöthigenfalls filtrirt, bis man sie vollkommen klar erhält; dann wird

sie in einen hohen Cylinder gegossen, mit gepulvertem rohen Kochsalz versetzt und so lange umgerührt, bis sich von diesem nichts mehr löst. Nach ruhigem Stehen schwimmt der grösste Theil der Carbolsäure als eine gelbe ölige Schicht auf der Salzlösung, von der sie mittelst Hebers oder Pipette abgehoben wird, worauf sie zur Benutzung fertig ist. Da sie 5 % und mehr Wasser enthält, so krystallisirt sie in der Regel nicht, thut dies jedoch, wenn man sie in eine Retorte bringt und aus derselben mit etwas Kalk überdestillirt. Der bis + 185° C. übergegangene Antheil zeigt kaum einen Geruch, höchstens einen schwachen nach Geranium und kann durch einen Zusatz von 4 Tropfen französischem Geraniumöles per 35 Gramm auch der schwache Geruch, der der absolut reinen Carbolsäure eigen ist, maskirt werden, und ausserdem wird die reine krystallisirte Säure dadurch verflüssigt. Um den mit diesem Verfahren verbundenen Verlust zu vermindern, kann man die zurückbleibende Salzlösung der Destillation unterwerfen und den dadurch gewonnenen zweiten Antheil reiner Carbolsäure als ein sehr angenehmes und wirksames Desinfections- und Desodorisationsmittel für den Hausgebrauch anwenden. Die reine Carbolsäure wird in 230 Theilen Wasser gelöst, als Gurgelwasser; in 25 Theilen Wasser gelöst zum Auspinseln des Schlundes angewendet; mit 50 Theilen Wasser verdünnt, wird sie mittelst eines Zerstäubers als Carbolsäureregen benutzt. Mit Olivenöl oder einem anderen fetten Oele (1:25) oder mit Glycerin gemischt, lässt sie sich zum Verbinden von Wunden und Geschwüren benutzen.

Eine für viele Zwecke genügend reine Phenylsäure erhält man schon, wenn man das rohe Carbolnatron in heissem Wasser löst und die Lösung vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure versetzt. Die Phenylsäure scheidet sich unter der wässerigen Lösung ab, wird mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalciumlösung geschüttelt, entwässert, nochmals rektificirt und dann einer Temperatur von + 10° C. ausgesetzt; die hierbei entstehenden Krystalle werden durch gelindes Pressen von dem flüssigen Theile (wasserhaltige Phenylsäure) gesondert.

Die Phenylsäure bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine

aus farblosen langen Krystallnadeln bestehende Masse von eigenthümlichem, durchdringendem Geruch, brennendem Geschmack. Sie schmilzt bei + 37,8° C., siedet bei + 183,3° C. bis 184,1° C., brennt angezündet mit leuchtender, stark russender Flamme. Da die Carbolsäure schon durch einen sehr geringen Wassergehalt, der sich nur schwierig entfernen lässt, die Fähigkeit zu krystallisiren verliert, so unterscheidet man im Handel feste und flüssige Carbolsäure; die erstere steht erheblich höher im Preise. Die Carbolsäure ist im Wasser schwierig, im Weingeist, Aether, concentrirter Essigsäure leicht löslich. Beim Vermischen einer Carbolsäurelösung mit einer solchen von salpetersaurem Quecksilberoxydul beobachtete P. C. Plugge ausser der Reduction von Quecksilber eine intensiv rothe Färbung der Flüssigkeit. Weitere Versuche zeigten, dass zu dieser Erscheinung die Anwesenheit von Spuren von salpetriger Säure erforderlich ist, und dass dieselbe als Reaction auf Carbolsäure benutzt werden kann. Plugge fand, dass bei einem Gehalte der Flüssigkeit von $^1/_{60000}$ Carbolsäure die Färbung noch sehr deutlich ist, und selbst noch wahrnehmbar, wenn dieser Gehalt $^1/_{200000}$ beträgt; in diesem letzteren Falle aber muss die Reaktion mit grosser Vorsicht angestellt werden, namentlich darf die Menge der salpetrigen Säure nur sehr gering sein. Benzol färbt sich mit dem vorbesagten Reagens hellgelb; Anilin in nicht zu geringer Menge dunkelgelb.

Salkowsky setzt zu der zu prüfenden Flüssigkeit etwa $^1/_4$ Volumen Ammoniak, dann einige Tropfen Chlorkalklösung (das Filtrat von 1 Theil Chlorkalk auf 20 Theile Wasser) und erwärmt gelinde, jedoch nicht bis zum Kochen; bei stärkerem Gehalt an Carbolsäure tritt die Blaufärbung sofort ein, bei geringerem Gehalt nach einigen Minuten bis zu $^1/_4$ Stunde; zu starkes Erhitzen vernichtet die Reaction, ebenso auch zu starker Chlorkalkzusatz, mit dem man daher vorsichtig sein muss. Doch entfärbt sich nicht selten eine blau gewordene Flüssigkeit beim Stehen und wird dann durch erneuerten Chlorkalkzusatz wieder blau. Sehr verdünnte Lösungen färben sich nur grün; beide Farben, die blaue wie die grüne, gehen

beim Ansäuern mit Schwefelsäure in Roth über. Nach Salkowsky giebt die Reaction, vorsichtig ausgeführt, bei $^{1}/_{4000}$ noch eine sehr starke Blaufärbung, während man mit Eisenchlorid bei $^{1}/_{2000}$ absolut keine Reaction mehr bekommt.

Ch. Rice bringt in ein 130 Millimeter langes Reagensglas 6 Gramm gepulvertes chromsaures Kali, schüttet darauf 26 Millimeter hoch concentrirte Salzsäure und lässt das Chlorgas sich eine Minute lang entwickeln. Dann verdünne man mit $1^{1}/_{2}$ Volumen Wasser und entferne das im oberen Theile des Reagensglases enthaltene Chlorgas durch Ausblasen (mittelst einer gebogenen Röhre) und giesse darauf Ammoniakflüssigkeit hinzu, unter Vermeidung jeglichen Schüttelns, so dass die letztere auf der Flüssigkeit etwa 13 Millimeter hoch aufsteht und entfernt die weissen Salmiaknebel durch Blasen in der angegebenen Weise. Man giebt nun einige Tropfen der auf Carbolsäure zu prüfenden Flüssigkeit durch allmäliges Zufliessenlassen an den Wandungen der Röhre hinzu. Ist Phenol vorhanden, so färbt sich die vorher farblose Ammoniakschicht je nach der vorhandenen Menge dunkelbraun, rothbraun oder rosenroth. Die Farbe erscheint zuerst, wenn viel Phenol vorhanden, an der Spitze, wenn wenig zugegen, unterhalb des Berührungspunktes der beiden Flüssigkeitsschichten in Form eines farbigen Ringes. Man kann damit 1 Theil Carbolsäure in 12000 Theilen Flüssigkeit erkennen. Diese der Reaction von Wagner sich eng anschliessende Farbenprobe kann natürlich nicht zur Unterscheidung von Carbolsäure und Kreosot dienen.

Landolt fügt zu der Phenyllösung Bromwasser im Ueberschusse zu, wodurch sogleich ein gelblichweisser, starker Niederschlag von Tribromphenol erzeugt wird. Bei ungenügendem Zusatz von Bromwasser verschwindet anfangs die Fällung. Wegen der Schwerlöslichkeit des Tribromphenols ist die Reaction ungemein empfindlich.

Nach E. Pollacci zeigen die Reactionen auf Phenol in wässeriger Lösung folgende Empfindlichkeitsgrenzen:

Blaufärbung mit Ammoniak und Chlorkalk . . . 1/3000
Violette Färbung mit Eisenchlorid 1/2000
Gelbfärbung mit heisser Salpetersäure 1/6000
Gelbliche Fällung mit Bromwasser 1/15500
Braune Fällung mit Kaliumchromat 1/3000
Rothe Färbung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul 1/200000

Der ausgedehnte Gebrauch der Carbolsäure in den Gewerben, Medicin, als Desinfectionsmittel etc. hat in den letzten Jahren eine Reihe von Vergiftungen veranlasst, die in der Mehrzahl tödtlich verlaufen sind. Als Gegenmittel gegen Carbolsäurevergiftungen hatte Crace Calvert früher fettes Oel, Baumöl oder Mandelöl empfohlen. Dr. Th. Husemann hat dagegen durch Versuche konstatirt, dass die Anwendung von fettem Oel sowie von Glycerin, wenigstens bei inneren Vergiftungen entschieden zu widerrathen ist; sehr zweckmässig erwies sich dagegen der Zuckerkalk. Husemann bereitete denselben durch Auflösen von 16 Theilen weissen Hutzuckers in 40 Theilen Wasser, Zusetzen von 5 Theilen guten im Wasser gelöschten Kalks, dreitägiges Digeriren der Mischung unter öfterem Umschütteln, Filtriren und Verdampfen des Filtrats unter + 100° C. zur Trockne.

Obwohl die Phenylsäure vorzugsweise zur Darstellung der Pikrinsäure verwendet wird, so werden aus derselben auch einige Farbstoffe dargestellt. So erhält man nach C. Crump einen rothen Farbstoff, wenn man einen Strom gewöhnlichen Leuchtgases in ein Gemisch gleicher Theile Phenol- und starker Schwefelsäure einleitet; derselbe ist im Wasser unlöslich, löst sich aber im Alkohol. Mit Alkalien entsteht eine blaue oder grüne Lösung. Eine ähnliche Substanz entsteht, wenn man eine Mischung von Phenol und Schwefelsäure einige Zeit bei gelinder Hitze mit dem 2- bis 3fachen Volumen Benzols digerirt.

Fr. Fol stellt aus der Phenylsäure (durch Oxydation) Farbstoffe auf folgende Art dar: Man erhitzt in einem eisernen Kessel 12 Stunden lang eine Mischung von 5 Ko. Phenylsäure, Kresylsäure oder einer anderen analogen Substanz und 3 Ko.

getrockneter fein pulverisirter Arsensäure bis 100° C., indem man sie dabei oft mit einem eisernen Spatel umrührt. Die Färbung erscheint schon nach Verlauf von 2 Stunden und nimmt nach und nach, in dem Maasse, als die Masse sich unter Entwickelung von Wasserdampf verdickt, an Intensität zu. Nach Verlauf von 12 Stunden erhöht man die Temperatur auf 125° C. und erhält die Masse noch 6 Stunden lang in dieser Temperatur. Sie bläht sich dabei erst auf, sinkt aber nachher wieder zusammen und bildet eine teigige Masse; wenn alles Aufblähen aufgehört hat, ist auch der Geruch nach Phenylsäure fast gänzlich verschwunden. Man fügt nun 10 Ko. Essigsäure des Handels von 7° hinzu und erhitzt damit bis zur vollständigen Auflösung; es entsteht eine sehr dunkel gefärbte Flüssigkeit. Man decantirt dieselbe und erschöpft den Rückstand im Kessel noch mit 2 Litern Essigsäure. Man filtrirt die essigsauren Lösungen zuletzt durch ein Tuch. Sie enthalten einen gelben Farbstoff. Um diesen Farbstoff daraus abzuscheiden, verdünnt man die Flüssigkeit mit 12 Litern Wasser und sättigt sie mit Chlornatrium. Der Farbstoff scheidet sich dabei in Flocken aus und zeigt, nachdem er auf einem Tuch von der Flüssigkeit abgeseiht ist, das Ansehen eines braunen Teiges. Man löst den niedergeschlagenen Farbstoff wieder in Wasser auf, filtrirt und schlägt ihn ein zweites Mal durch Kochsalz nieder. In diesem Zustande kann man den Farbstoff als hinreichend rein ansehen; auf einer Porcellanplatte ausgebreitet und in der Wärme getrocknet, bildet er braunrothe, lebhaft glänzende Blättchen. Dieser Farbstoff löst sich schon in kaltem Wasser in erheblicher Menge mit goldgelber Farbe auf und scheidet sich daraus beim Erkalten in braunrothen Lamellen aus. Er ist löslich in Alkohol, Holzgeist und Aether, unlöslich in Benzol. Er wird von allen Säuren ohne Zersetzung aufgelöst, selbst concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn nicht. Kaustische und kohlensaure Alkalien lösen ihn mit grösster Leichtigkeit, wobei rothe Salze entstehen. Diese Salze färben Seide und Wolle vollkommen und zwar kann man alle Nüancen von dem dunkelsten Roth bis zum blassesten Rosa damit erzeugen. Die Löslichkeit des Baryt-

salzes bietet ein Mittel zur Reinigung dieses Farbstoffes dar. Man löst ihn, indem man ihn mit seinem doppelten Gewichte frisch gefälltem kohlensaurem Baryt in Wasser kocht. Die Verunreinigungen bleiben dann bei dem Ueberschuss des kohlensauren Baryts, und man erhält, wenn man die kochend filtrirte Flüssigkeit nachher genau mit Schwefelsäure sättigt, den dabei entstandenen schwefelsauren Baryt abfiltrirt und die Flüssigkeit wieder mit Chlornatrium sättigt, den Farbstoff in sehr reinem Zustande. Er ist in diesem Zustande gelb, bildet aber rothe Salze; er färbt ebenso wie die Pikrinsäure, schon ohne Beihülfe eines Mordants. Auf Wolle und Seide mit diesem Farbstoffe erzeugtes Gelb hält die Behandlung mit Seife gut aus und das Roth erlangt dabei eine grössere Lebhaftigkeit.

F. Fol nennt den Stoff Xantophylensäure.

Armand Müller stellt einen blauen Farbstoff aus Phenylsäure in der Art dar, dass er diese Säure mit 8 bis 10 Gewichtstheilen Natriumstannat mischt und sogleich mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt. Die Reaktion geht ziemlich energisch von Statten. Es bildet sich bei Anwendung von Schwefelsäure eine in überschüssigem weinsaurem Natron sowie Alkalien mit rein gelber Farbe lösliche Substanz. Sobald mehr von der Säure hinzugefügt wird, gesteht die Mischung und wird rothbraun, indem alle Carbolsäure sich löst. Ein Tropfen dieser dicklichen Flüssigkeit in vielem Wasser giebt demselben einen röthlichen Farbstoff ab, während braune, in Alkohol ebenfalls mit rother Farbe lösliche Flocken sich ausscheiden. — Auf Zusatz kaustischer oder kohlensaurer Alkalien wird die Flüssigkeit rein gelblichgrün, wenn die Flocken ausgeschieden wurden, dagegen mittelgrün, selbst blaugrün, wenn sie mit aufgelöst werden. — Der gut ausgewaschene braune Körper giebt für sich an Alkalien wenig, aber rein blaues Pigment ab; der blaue Farbstoff wird durch Wasser nicht ausgefällt, auch nicht durch Weingeist (der sich bildende Niederschlag ist metazinnsaures Natron). Er konnte bis jetzt noch nicht für sich, sondern nur auf vegetabilischer Faser isolirt erhalten werden. Die grüne Färbung,

welche die wässerige Lösung des rohen Farbstoffes durch Zufügen von Alkalien erhält, ist bedingt durch Gegenwart des blauen und eines gelben Pigmentes. Wird nämlich mit Oelbeizen behandelte Baumwolle in die säurehaltige rothe Flüssigkeit gebracht, so färbt sie sich sehr rasch orange; durch Alkalien wird das Tuch indessen, wie die Flüssigkeit, grün gefärbt; bringt man es nun in Wasser, so bleibt ein gegen Chlor und unterchlorigsaure Alkalien fast vollkommen, gegen Licht ganz ächtes grünstichiges Blau (celeste) auf dem Tuche zurück. Wolle und Seide absorbirt auch den gelben Farbstoff. —

Ein blauer Farbstoff bildet sich aus Nitrophenol beim Zusammenbringen mit Schwefelsäure.

T. L. Phipson giebt den Namen Phenocyanin einem blauen Farbstoff, der sich aus Phenol unter dem Einflusse von Ammoniak und Sauerstoff bildet. Er bildet eine dunkelblaue Masse mit Kupferreflex und löst sich in Alkohol, Benzin und Ammoniak, aber nicht in Wasser. Phipson glaubt mittelst des Phenocyanins auf synthetischem Wege Indigo darstellen zu können. Phenocyanin wird mit Natriumacetat zusammengeschmolzen und in concentrirter Schwefelsäure gelöst. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine Sulfosäure von dunkel purpurrother Farbe aus. Ein Gemisch von Phenocyanin und Nitronaphthalin in gleicher Weise behandelt, giebt die nämliche Sulfosäure. Mit Ammonik neutralisirt bildet sich eine kleine Menge eines Körpers die höchst ähnlich, wenn nicht identisch, mit dem schwarzen Indigo ist, der sich bildet, wenn die Blätter der Indigo-Pflanzen eine kranke Gährung durchmachten. A. Payne findet sich durch vorstehende Notiz Phipson's veranlasst mitzutheilen, dass er vor langen Jahren im Gaswasser einen blauen Absatz bemerkt habe, der vielleicht Indigo gewesen sei. Derselbe könne sich aus dem Phloral unter Mitwirkung von Ammoniak und Wasser und Elimination von Wasserstoff gebildet haben. G. W. Reinar bemerkt hierzu, dass künstliches Indigoblau vielleicht aus mellithsaurem Anilin hergestellt werden

könne: $C_{12}(C_6H_7N)_6O_{12} - 6H_2O = 3C_{16}H_{10}N_2O_2$. Das Euchron verdiene ferner von Neuem untersucht zu werden.

Das Phenylbraun (la phénicienne) entsteht durch Einwirkung der Salpeterschwefelsäure (Mischung aus Schwefel- und Salpetersäure) auf flüssige und krystallisirte Phenylsäure; die Anwendung der letzteren in krystallisirter Form ist vorzuziehen. Das Fabrikationsverfahren ist sehr einfach, man braucht nur die Salpeterschwefelsäure auf die Phenylsäure zu giessen und einwirken zu lassen. Sobald die zwei Säuren in Berührung sind, greifen sie einander mit grosser Heftigkeit und reichlicher Entwickelung von Salpetergas an. Wenn alle Reaktion aufgehört hat setzt man dem Gemische neue Mengen von Salpeterschwefelsäure zu, bis ein letzter Zusatz keine rothen Dämpfe mehr entwickelt*). Die Zusätze von Salpeterschwefelsäure müssen nach und nach und portionenweise geschehen, damit die Masse sich nicht erhitzt, wobei sich Phenylsäure verflüchtigen würde und sich entzünden könnte. Es ist unmöglich, genau die Verhältnisse von Salpeterschwefelsäure, welche zur vollständigen Umwandlung eines bestimmten Gewichtes Phenylsäure anzuwenden sind, anzugeben. Das hängt vom Sättigungszustande der Säure und von der Operationsweise ab. Wenn man das Gemisch vor dem Zusatze der Säure erkalten lässt und concentrirte Schwefelsäure anwendet, sind gewöhnlich 10 bis 12 Ko. Salpeterschwefelsäure, d. i. ein Gemisch aus 2 Theilen englischer Schwefelsäure mit 1 Theil Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht für 1 Ko. Phenylsäure erforderlich. Nach der Behandlung mit Säure ist die Operation beendigt. Man schüttet dann die Flüssigkeit in eine grosse Menge Wasser, wodurch sofort ein reichlicher Niederschlag entsteht, welcher gesammelt, gewaschen und getrocknet wird und das Farbmaterial darstellt. Die sauere Flüssigkeit enthält keinen Farbstoff mehr aufgelöst, wenn sie sich durch Wasser nicht mehr trübt. Das Waschen des Farbstoffes mit Wasser ist sehr langwierig; es sind mehrere Tage

*) Die Reaktion geht minder stürmisch vor sich, wenn man zuerst Phenylschwefelsäure darstellt und dieser allmälig Salpetersäure zusetzt.

erforderlich, um ihm die letzten Säurespuren zu entziehen. Zur Benutzung für die Färberei kann man sich jedoch mit einem unvollständig ausgewaschenen Farbstoffe begnügen. Der auf diese Weise dargestellte Farbstoff hat eine braune Farbe. Er ist in kaltem Wasser wenig löslich, in heissem oder kochendem ganz unlöslich; hingegen ist er sehr löslich in Aether, Alkohol und Essigsäure, deren Lösungsvermögen vergrössert wird, wenn man in derselben vorher krystallisirte Weinsäure auflöst. In Kali, Natron und Ammoniak löst sich der Farbstoff mit Leichtigkeit auf; diese Lösungen haben eine veilchenblaue Farbe. Aetzkali löst ihn ebenfalls. Er schmilzt bei niedriger Temperatur, indem er schwarz wird und verhält sich in diesem Falle wie ein wirkliches Harz. Das Phenylbraun ist ein Gemenge von zwei Farbstoffen, einem gelben und einem schwarzen, welche die gleichen färbenden Eigenschaften besitzen.

Ein Präparat, welches viele Aehnlichkeit mit dem vorstehend beschriebenen Phenylbraun besitzt und die gleiche Verwendung findet, ist das von Alfraise beschriebene. Er bereitet zuerst Sulfophenylsäure, setzt zu einer verdünnten Lösung derselben salpetersaures Natron und dampft bis zur Extractdicke ein. Bei 100° C. bildet sich ein brauner Körper. Er soll sich in 100 Theilen heissem Wasser lösen, wäre demnach wohl nicht dieselbe Substanz wie das Phénicienne.

Beim Erhitzen des Säuregemisches mit Phenol entstehen unvermeidlich zwei Produkte. Ein festeres, zuweilen zähharzartiges, zuweilen körniges, und eine tief rothe Flüssigkeit. Wird die letztere in eine grössere Menge Wasser ausgegossen, so scheidet sich ein braunes feinkörniges Pulver aus: dass wäre das Phenylbraun, wie es im Grossen dargestellt wird. Werden diese rohen Substanzen in kleineren Parthieen langsam z. B. zwischen zwei Uhrgläsern, erhitzt, so zeigt sich bald ein ganz weisses blättrig krystallinisches Sublimat, ähnlich der Benzoësäure, welches aber durch Lichteinwirkung bald gelblich wird. Dieser Körper ist in kaltem und warmem Wasser wenig, in heissem Alkohol ziemlich gut, in Aether leicht löslich. Die Lösungen wie der Körper selbst färben

die Haut stark gelb. Ammoniak löst ihn mit gelber Farbe, auch Alkalien lösen ihn; er wird aber aus diesen Lösungen mit Säuren leicht wieder gefällt. Er schmilzt bei einer Temperatur, die nicht weit über der Kochhitze des Wassers liegt und erstarrt zwischen 108 bis 109° C. Durch verdünnte Schwefelsäure und metallisches Zink liefert er eine eisenrothe, durch Ammoniakzusatz eine grün werdende Lösung. Durch Schwefelammonium wird die wässerige Lösung roth. Mit wässeriger Lösung von Cyankalium erhält man eine blutrothe Flüssigkeit. Die Analyse führte zu der Formel $C_{12}H_4N_2O_{10} = C_{12}H_4(NO_4)_2O_2$, wonach sich diese Substanz als Dinitrophenol herausstellt. In der That wenn diese Nitrostufe unter den gegebenen Verhältnissen sich bildet, so ist es auch natürlich, dass sie den braunen Körper begleitet, denn sie zeigt sich hinsichtlich ihres Verhaltens zu Schwefelsäure und zu Wasser demselben ganz ähnlich. Das Dinitrophenol löst sich in Schwefelsäure ziemlich leicht und fällt aus dieser Lösung durch Wasserzusatz heraus. Durch Auswaschen des braunen Niederschlages mit kaltem Wasser wird sie nicht entfernt.

Das oben bezeichnete festere entweder zäh-harzartige oder körnige Produkt der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Phenylsäure wurde von Bolley mit stark verdünnter Schwefelsäure mehrere Male ausgekocht. Beim Erkalten schieden sich spiessige Krystalle aus. Auch aus dem kochenden wässerigen Extract der festen braunen Masse liessen sich durch Erkalten Schüppchen erhalten und endlich wurden die verdünnten schwefelsauren Lösungen mit kohlensaurem Baryt abgestumpft, vom niedergeschlagenen schwefelsauren Baryt abfiltrirt, die gelbe Lösung eingedampft und der Rückstand in kochendem Alkohol aufgenommen und zum Krystallisiren gestellt. Das in spiessigen Krystallen ausgeschiedene Salz erwies sich als dinitrophenolsaurer Baryt, und die gesammelten braunen Flocken, die sich aus den angesäuerten oder wässerigen kochenden Flüssigkeiten beim Erkalten ausgeschiedeu hatten, ergaben beim Sublimiren ebenfalls farbloses Binitrophenol. Da das Binitrophenol sehr starke gelb tingirende Eigenschaften hat, nimmt es ohne Zweifel hervorragenden

Antheil an dem Färbevermögen des Phenylbrauns. Seine Gegenwart in dem Phenylbraun erklärt aber namentlich die beobachteten explosiven Eigenschaften desselben. Diese werden, wie man annehmen darf, in stärkerem Maasse da vorhanden sein, wo sich mehr Dinitrophenol beigemischt findet und namentlich, wo vielleicht ein alkalisches Salz der Binitrophenolsäure gebildet wurde, was durch Wiederlösen in Natronlauge und Fällen mit Säure sehr leicht geschehen könnte.

Dem braunen Körper, der neben Binitrophenol gebildet wird, ist nicht so leicht beizukommen. Das Folgende giebt indess auch über ihn einigen Aufschluss. Wird Binitrophenol in englische Schwefelsäure eingetragen, so wird es in grosser Menge gelöst. Beim Erwärmen der Lösung entwickelt sich reichlich Gas und die Flüssigkeit bräunt sich. Bisher war nur angegeben, es sei zu dieser Reaction rauchende Schwefelsäure nöthig. Weder das sich entwickelnde Gas, noch die anderen Produkte dieser Einwirkung sind bisher untersucht worden. Das entwickelte Gas besteht der Hauptsache nach aus Kohlensäure, der aber Stickstoff beigemischt ist. Wird die braun gewordene schwefelsaure Lösung in Wasser geschüttet, so scheidet sich eine dunkelbraune flockige Masse aus. Diese ist im Weingeist ziemlich leicht, in Alkalien sehr leicht löslich. Unter dem Mikroskop zeigt sich dieselbe amorph. Die Farbe ist tiefer braun, fast schwarz, wenn die Einwirkung der heissen Schwefelsäure länger dauerte. Wird dieser Körper, nachdem er gut ausgewaschen worden, in Aetznatron gelöst und der Lösung ein Ueberschuss von Alkohol zugesetzt, so fällt daraus eine braune amorphe Masse nieder, die nach dem Eindampfen einen braunen amorphen Körper darstellt, der in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich ist. Diese Verbindung zeigt beim Erhitzen keine explosiven Eigenschaften; war der braune Niederschlag gut ausgewaschen worden, so ist auch ein Gehalt an Schwefelsäure in demselben nicht nachweisbar. Mehrere auf diese Art gewonnene Präparate wurden in wässeriger Lösung durch Kaliumchlorat und Chlorwasserstoffsäure zerlegt, ohne dass Schwefelsäure gefunden wurde. Wird diese Natronverbindung in Wasser gelöst und wenig Essigsäure zugesetzt,

so färbt sie sich ziemlich hell weingelb, und aus der Lösung wird durch verschiedene Salze, wie Salmiak, Natriumnitrat u. dergl. das Salz wieder ausgeschieden. Nach der Meinung Bolley's ist nicht viel Aussicht vorhanden, ein fest constituirtes Produkt auf dem angegebenen Wege zu gewinnen. Dass der bei der vorliegenden Untersuchung erhaltene Körper weder ein Nitroprodukt, noch eine Sulfoverbindung sei, unterliegt keinem Zweifel. Er ist sicher der andre Bestandtheil, der neben dem Binitrophenol das Phenylbraun bildet. Wäre er nicht in Alkohol löslich, so könnte man ihn fast, meint Bolley, den Humuskörpern beizählen. —

Versetzt man, nach Angaben von H. Caro und P. Griess, eine kalte, verdünnte und völlig neutrale Lösung des salzsauren Phenylendiamins nach und nach mit einer gleichfalls neutralen Lösung eines salpetersauren Salzes, so scheidet sich sofort eine krystallinische dunkelrothe Masse aus. Wird diese hinreichend mit Wasser gewaschen und dann mit concentrirter Salzsäure behandelt, so wird sie anfänglich gelöst, alsbald aber sondert sich ein theerartiges Gerinnsel ab, welches eine Verbindung des Farbstoffes mit Salzsäure ist. Diese Salzsäureverbindung wird von der Mutterlauge getrennt, einigemale mit verdünnter Salzsäure gewaschen, darauf in Wasser gelöst und die Lösung mit Ammoniak versetzt, welches den Farbstoff als braune krystallinische Masse ausfällt. Dieser Farbstoff wird in wässeriger Lösung von der thierischen Faser ohne Anwendung von Beizmitteln aufgenommen und ertheilt derselben eine gelbe oder rothgelbe Farbe, die aber durch längere Einwirkung der Luft oder sofort durch Eintauchen in verdünnte Salzsäure in ein reiches Rothbraun übergeht. Verwendet man den Farbstoff in Verbindung mit Säuren, so können verschiedene Farbentöne erhalten werden, je nach der Natur der Säure und der Concentration der Lösung. So erhält man z. B. vermittelst concentrirter Lösungen der Verbindungen des Farbstoffes mit Essigsäure ein intensives Rothbraun, während dieselbe Verbindung in verdünnter Lösung gelbbraun färbt. Das Phenylenbraun ist kein einfacher Körper; es besteht vielmehr aus einem Gemisch drei verschiedener Basen, von

denen allerdings zweie nur in sehr geringer Menge vorhanden sind. Die dritte Base, welche bei weitem die Hauptmasse bildet, wird aus dem rohen Phenylenbraun am besten durch wiederholtes Auskochen des letzteren mit Wasser abgeschieden, wobei die beiden ersten Basen fast vollständig ungelöst bleiben, während die dritte Base aufgenommen wird und beim Erkalten die Lösung sich in warzigen Krystallen wieder ausscheidet. Durch öfteres Umkrystallisiren, zunächst aus heissem Wasser und dann aus verdünntem Alkohol, erhält man sie vollständig rein. Sie hat die Formel $C_{12}H_{13}N_5$ und ist wohl als Triamidoazobenzol $C_{12}H_7(NH_2)_3N_2$ anzusehen.

Th. Reissig liess sich die Darstellung eines Farbstoffes aus Carbolsäure patentiren. Es wird zuerst Binitronaphtol dargestellt und dieses durch nascirenden Wasserstoff in eine Amidverbindung übergeführt, die auf das Zeug gebracht und auf verschiedene Weise oxydirt, verschiedene Nüancen von Braun oder Schwarz liefert. —

V. Kletzinski stellt Phenylbraun für alle thierischen Gewebe dar, wenn man die Phenylsäure in der dazu erforderlichen Menge von Natronlauge oder Aetzammoniak auflöst, die Lösung mit einer frischbereiteten concentrirten Lösung von Chlorkalk oder mit unterchlorigsaurem Natron versetzt und in der Kälte stehen lässt, bis die Flüssigkeit aus Grün in Dunkelblau übergegangen ist; säuert man diese Flüssigkeit mit Salzsäure schwach an, so erhält man eine ausgiebige substantive Flotte für Braun auf thierische Gewebe. Dieses Vergrünen und Blauwerden der Phenylsäure in ammoniakalischer Lösung durch Chlorkalk ist zugleich eine empfindliche Reaktion auf dieselbe.

A. Newton verwendet zur Herstellung einer braunen Farbe den bei der Reinigung roher Carbolsäure bleibenden Rückstand, sogenanntes „Tereben“. Dieser wird mit einem Gemisch von Oxal- und Schwefelsäure, je 1 Theil beider Säuren auf 2 Theile Theermaterial, auf etwa 150° C. erhitzt und eine Woche lang auf dieser Temperatur erhalten. Die Masse wird nachher wiederholt gewaschen, wieder erhitzt, um alles Wasser fortzutreiben, und der Rückstand in Weingeist gelöst. Die

Lösung ist eine in der Färberei verwendbare braune Farbe. Wird das Produkt der Einwirkung des Säuregemisches auf das Tereben ausgesetzt, nach dem Auswaschen mit Aetznatron erhitzt, so wird ein in Wasser löslicher karminrother Lack erhalten.

Dullo sucht mittelst der Phenylschwefelsäure Farbstoffe darzustellen. Setzt man auf 1 Atom in Wasser gelöstes phenylschwefelsaures Ammoniak $^1/_2$ Atom oder weniger Kaliumbichromat, so färbt sich die Flüssigkeit ohne Trübung braun; beim Eindampfen derselben scheidet sich ein braunes Pulver ab und beim Erkalten gesteht das Ganze zu einer Gallerte, die sich leicht im Wasser zertheilt, von Alkalien schwer, von schwachen Säuren dagegen leicht gelöst wird. Man kann mit diesen Flüssigkeiten färben; je länger man die Wolle im Färbebade kocht, desto mehr geht der ursprüngliche reine braune Ton in den röthlichen über. Unter allen Umständen muss die Oxydation so weit getrieben werden, dass die Carbolsäure nicht mehr riecht, da sonst die gefärbte Wolle den eigenthümlichen Geruch nach Carbolsäure besitzt. Oxydirt man das phenylschwefelsaure Ammoniak mit Chlorkalk, so bildet sich ein nicht rein blauer, mehr oder weniger in den grauen übergehender Farbton, der grosse Neigung hat, sich in die braune Farbe umzuwandeln. Wird ungebeizte Wolle in die blaue Flüssigkeit eingetaucht, so färbt sie sich blaugrau und dieser Farbeton ändert sich auf der Wolle nicht mehr. Lässt man aber das Färbebad einige Tage stehen oder setzt man mehr Chlorkalk zu als zur Bildung der blauen Farbe nothwendig ist, oder erwärmt man, so geht die Farbe durch Grau in Braun über. Durch Oxydation der Phenylschwefelsäure durch Salpetersäure erhält man als Endprodukt die Trinitrophenylsäure; setzt man weniger Salpetersäure zu, so erhält man ein braunes Harz, aus dem man, wie auch Dolfuss angegeben hat, den catechubraunen Farbstoff mit Alkalien ausziehen kann. Setzt man zur Carbolsäure weniger Schwefelsäure als zur Bildung der Phenylschwefelsäure nöthig und zu 10 % der angewendeten Carbolsäure starke Salpetersäure, so erhält man ein Harz, das in der alkalischen Lösung olivengrün färbt. Der auf die Faser befestigte Farbstoff verändert sich

nicht mehr, dagegen hat der in Alkali gelöste Farbstoff durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft Neigung, braun zu werden. Noch besser erhält man den olivengrünen Farbstoff, wenn man die mit Salpetersäure unvollkommen oxydirte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, in ein kupfernes Gefäss giesst, Zinkblech hineinsteckt, und je nach Umständen noch etwas Schwefelsäure zusetzt und mehrere Stunden schwach erwärmt. Löst man in der verdünnten Auflösung des phenylschwefelsauren Ammoniak etwas schwefelsaures Kupferoxyd und erwärmt mit Zinkblech, oder erwärmt man die genannte Lösung mit Zinkblech im Kupfergefäss unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure und kocht dann die klare Lösung mit Salpetersäure, so erhält man hell rothbraune Farbstoffe, die in den gelben Farbstoff der Pikrinsäure übergehen, je mehr Salpetersäure zugesetzt wird. Färbt man ungebeizte Wolle in dieser verdünnten Flüssigkeit, so wird sie hellrothbraun gefärbt, während die gelbe Pikrinsäure, von der sich immer etwas bildet, durch Wasser sich auswaschen lässt. Wahrscheinlich lassen sich noch viele andere Farbstoffe aus Carbolsäure darstellen, die aber alle zu den Modefarben gehören werden. Wenn übrigens auch die Farben aus Carbolsäure ungebeizte Wolle ebenso gut färben, wie die Anilinfarben, so erhält man doch andere Nüancen, wenn man verschieden gebeizte Wolle in ein und demselben Farbebade färbt, namentlich geben die mit Weinstein und die mit Zinnchlorid gebeizten Wollen einen dunkleren und feurigeren Farbeton als ungebeizte; Alaun und freie Schwefelsäure verhalten sich indifferent; Zinkoxyd in ammoniakalischen Farbebädern gelöst, giebt beim Kochen durch Ausscheidung des Zinkoxyd mit dem Farbstoffe auf der Wolle schönere Nüancen. —

Was das Färbevermögen der Phenolfarbstoffe anbelangt, so theilt C. Liebermann mit, dass die Farbstoffe, welche aus den Phenolen durch salpetrige Schwefelsäure entstehen, zwar in wässerigen und alkalischen Bädern thierische Fasern nicht anfärben, dass aber unter Anwendung alkoholischer, schwach saurer Lösungen (Essigsäure) Seide zum Theile recht schöne Farbe annimmt. Die Phenol-, Kresol- und Resorcin-

farbstoffe geben Oliven- bis Chamoisfärbungen; der Orcinfarbstoff färbt schön rothorange, der Thymolfarbstoff violet.

Eine sehr ausgedehnte Verwendung in der Färberei findet die Pikrinsäure (Trinitrophenylsäure), wie auch deren Salze. Die Pikrinsäure bildet sich bei Einwirkung von Salpetersäure auf eine grosse Anzahl organischer Stoffe, wie unter Anderem auf Seide, Wolle, Indigo, Salicin, Phenol, Harze und Carnaubawachs und noch viele andere Körper. Durch Hausmann im Jahre 1788 entdeckt, ist dieselbe unter dem Namen Weltersbitter, Carbazotigsäure, Nitropikrinsäure, Nitrophenisiksäure bekannt geworden, bis derselben endlich, nach Thenard's Vorschlag, der Name Pikrinsäure geblieben ist. Guinon war der Erste, welcher die Pikrinsäure in grösserem Maassstabe zum Färben benutzte.

Die Pikrinsäure wird meistentheils aus dem Phenol bereitet.

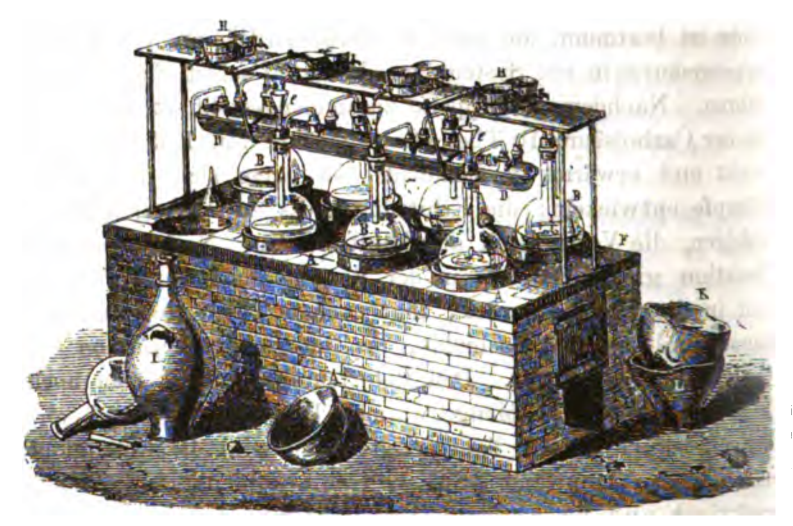
Nach Kolbe wiegt man eine beliebige Menge Salpetersäure von 1,33 spec. Gewicht ab, erwärmt solche in einer Porcellanschale auf + 60° C., bringt vom Feuer und tröpfelt langsam ein Dritttheil Phenylsäure nach und nach hinein. Es folgt bei jedem Zusatz eine sehr lebhafte Reaction mit Wärmeentwickelung und starkem Umherspritzen, wobei die Masse in Folge von Entwickelung salpetriger Säure und Kohlensäure sehr schäumt. Desshalb steigt die Masse gern über, was man jedoch durch Zusatz von kalter Salpetersäure verhindern kann. Beim Eintröpfeln der Phenylsäure ist wohl zu beachten, dass, wenn man einen kleinen Antheil Phenylsäure eingetragen hat, man ja erst die heftige Reaction vollständig vorübergehen lassen muss, ehe man eine neue Portion hinzubringt. Ist nun auf diese Weise alle Phenylsäure in die Salpetersäure vollständig eingetragen, so giebt man noch so viel Salpetersäure zu, als man anfangs verwendet hatte, und erhitzt damit langsam zum Sieden. Man dampft die erhaltene Lösung zuerst vorsichtig über freiem Feuer, später im Wasserbade bis zur Syrupskonsistenz ein; dampft man weiter ein, so entzündet sich die Masse selbst im Wasserbade leicht und explodirt. Die syrupartige Flüssigkeit enthält freie Salpetersäure, Pikrin-

säure und Harz und gesteht beim Erkalten zu einem weichen Harzkuchen. Diesen Harzkuchen wäscht man zuerst mit kaltem Wasser aus, dann wird er wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen, die heiss filtrirten Auflösungen werden vereinigt und mit verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Schwefelsäure auf 1000 Theile Wasser) versetzt, worauf das etwa aufgelöste Harz abgeschieden wird. Man giesst die überstehende Lösung der Pikrinsäure ab und lässt krystallisiren.

Nach einer anderen Methode bringt man 100 Theile reine Carbolsäure in eine Retorte, welche mit einer Vorlage in Verbindung steht; ein in dem Tubulus der Vorlage befestigtes Rohr ist bestimmt, die nicht kondensirten Dämpfe von Untersalpetersäure in ein System von Woulff'schen Flaschen zu führen. Nachdem der Apparat zusammengestellt ist, setzt man zu der Carbolsäure 10 Theile Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht und erwärmt im Sandbade, so lange sich noch rothe Dämpfe entwickeln; die Erhitzung muss zu Anfang allmälig erfolgen, die Vorlage gut abgekühlt werden. Nach beendigter Reaktion giesst man die in der Vorlage kondensirte Flüssigkeit in die Retorte zurück, fügt noch 5 Theile Salpetersäure hinzu und erwärmt nochmals, bis die völlige Oxydation der Carbolsäure erfolgt ist. Den Retorteninhalt giesst man noch heiss in die 30fache Menge warmen Wassers, welches $^1/_{10}$ % Schwefelsäure enthält, lässt erkalten und seiht die Flüssigkeit durch nasse Leinwand. Sie wird mit kohlensaurem Natron gesättiget und zur Krystallisation verdampft. Die erhaltenen Krystalle reinigt man durch Umkrystallisiren, löst sie im kochenden Wasser und zersetzt die heisse Lösung durch verdünnte Salzsäure, beim Erkalten scheidet sich reine Pikrinsäure in Blättchenform ab.

Das von Laurent zuerst angegebene und später von Guinon modificirte Verfahren besteht darin, 6 Theile Salpetersäure von 36° B. auf den zwischen + 160° bis 190° C. siedenden Theil der Steinkohlentheeröle wirken zu lassen, also auf jenen Theil, welcher unter dem Namen Phenylsäure, Carbolsäure bekannt ist. Die Wirkung dieser zwei Körper auf einander ist eine sehr heftige, fast gefährliche zu nennen.

Guinon jedoch vertheilt die Salpetersäure in 8 grosse Glasballons (Fig. 9), welche im Sandbade *A* stehen, die wieder in einen sogenannten Galeerenofen *F* eingesetzt sind. Die Phenylsäure wird in kleine hölzerne Fässchen *H* in der Menge eingefüllt, welche der in dem Glaskolben befindlichen Salpetersäure entspricht. Man lässt sie durch einen kleinen Glastrichter *e*, welcher auf den breiten Röhre *l* aufgesteckt ist, in gleichmässig grossen Tropfen fallen. Durch die sofort eintretende heftige Reaktion entwickelt sich eine nicht geringe Menge Kohlensäure und salpetrige Säure, welche man in das, ge-



Figur 9.

wöhnlich aus Steingut hergestellte, Sammelreservoir *C* leitet, welches letztere auf einem eisernen Gestell *D* gehalten wird; Gase, welche in diesem Gefässe nicht condensirt werden, werden durch entsprechende Vorrichtung abgeleitet, was meistentheils in den Kamin geschieht. Ein grosser Theil des Phenols wird sofort in Pikrinsäure umgewandelt, ein Theil bildet eine röthlich gefärbte harzartige Masse, welche auf + 100° C. angewärmt, ebenfalls in Pikrinsäure übergeführt wird. Desshalb bringt man, wenn alle Phenylsäure verbraucht worden ist, die Flüssigkeit in dem Glasballon zum Kochen, concen-

trirt darin bis zur Syrupsdicke und bringt sie zum Krystallisiren.

Stenhouse schlägt vor, das Harz der Xanthorrhoea hastilis, X. arborea, X. australis u. a., welches im Handel Gelbgummi (Yellow gum), Acaroïdharz genannt wird, zur Bereitung der Pikrinsäure anzuwenden, da dieses Harz sehr billig zu haben sei und 50 % Säure liefert. Stenhouse bereitet die Pikrinsäure daraus, indem er zuerst mässig-starke Salpetersäure, am besten von 1,33 spec. Gewichte, auf das Harz in der Kälte einwirken lässt. Es bilden sich bei sehr lebhafter Reaktion salpetrigsaure Dämpfe und das Harz wird zuletzt vollständig aufgelöst. Anfangs ist diese Lösung dunkelroth; sie wird beim Kochen schön gelb. Hierauf verdampft man mit Hülfe des Wasserbades die freie Salpetersäure und lässt allmälig erkalten; man erhält eine Masse feiner Krystalle, welche aus Pikrinsäure und Oxalsäure bestehen. Man löst die Pikrinsäure im Wasser, neutralisirt mit Kali und durch die Schwerlöslichkeit des pikrinsauren Kalis im Wasser kann man fremde derartige Beimengungen entfernen.

Bouvy stellt die Pikrinsäure durch Einwirkung von Salpetersäure von 40° B. auf das vegetabilische Karnaubawachs dar, indem derselbe 100 Theile dieses Wachses mit 75 Theilen Salpetersäure gelinde erwärmt und zwar so lange, bis die Substanz völlig aufgelöst ist und die Entwickelung der salpetrigsauren Dämpfe aufgehört hat. Da die Masse leicht steigt, so muss während der Operation umgerührt werden. Man soll ein Produkt erhalten, welches an 30 % Pikrinsäure durch Auskochen mit Wasser und einen Rückstand liefert, welcher mit Talg oder Wachs gemischt, die Stelle des gelben Wachses in manchen Fällen vertreten kann.

Obwohl man die Pikrinsäure schon im rohen Zustande zum Färben benutzen kann, so wird diese schon aus dem Grunde gereinigt, weil rohe Pikrinsäurelösung der Seide einen höchst unangenehmen, lang anhaftenden Geruch verleiht.

Guinon wäscht zuerst die Krystalle mit Wasser, um die anhängende Salpetersäure zu entfernen, löst sie dann vollends im Wasser auf, das mit $^1/_{1000}$ Schwefelsäure versetzt ist, wo-

durch die gelöste harzige Materie ausgeschieden wird. Man erhält so eine genügend reine Lösung, welche zum Färben sofort verwendet werden kann.

Carey Lea löst zunächst die rohe Säure im Wasser, sättigt dieselbe mit kohlensaurem Natron — unter Vermeidung eines Ueberschusses, der harzige Theile lösen würde — filtrirt die heisse Lösung und bringt in dieselbe einige reine Krystalle von kohlensaurem Natron; beim Erkalten krystallisirt pikrinsaures Natron fast ebenso vollständig aus als das Kalisalz. Aus der Mutterlauge kann durch kohlensaures Kali noch mehr Pikrinsäure abgeschieden werden. Bei Zersetzung der pikrinsauren Alkalien zur Abscheidung der Säure muss Schwefelsäure (nicht Salzsäure) verwendet werden, weil ein mässiger Ueberschuss von Schwefelsäure diejenige Pikrinsäure, welche sonst in der Mutterlauge gelöst bleiben würde, zum grossen Theile niederschlägt.

Will man die Säure für chemische Zwecke ganz rein darstellen, so lässt man aus Alkohol auskrystallisiren. Man zieht zum Sättigen das kohlensaure Natron dem kohlensauren Kali oder Kalk vor, weil das pikrinsaure Kali bei der geringsten Abkühlung aus der Auflösung herauskrystallisirt, der pikrinsaure Kalk aber ein basisches Salz bildet, welches mit dem überschüssigen Kalk bald zu Boden fällt und dadurch Verlust an Pikrinsäure verursacht. In Schwefelsäure ist die Pikrinsäure wohl auch löslich, wenn auch nur in geringer Menge; bei einer gewissen Verdünnung erreicht die Löslichkeit ihr Maximum (mit elf Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure löst am meisten). Die Lösungen sind jedoch nicht gefärbt, worauf wahrscheinlich auch die Angabe beruht, dass die Pikrinsäure in Schwefelsäure unlöslich sei. Reducirende Substanzen wirken auf eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure in verschiedener Weise ein; Eisenfeile und Essigsäure färben bei + 100° C. eine solche Lösung blau, violet oder grünlich, es entsteht nach kurzer Zeit ein schwarzer Niederschlag und die Flüssigkeit färbt sich braun, das Filtrat wird durch Säuren nicht verändert, durch Alkalien entfärbt. Wird Pikrinsäure, welche einige Zeit mit Schwefelsäure und Zink digerirt war,

mit Alkohol gefällt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche sich mit doppeltkohlensaurem Kali tief blauviolet färbt, die Farbe geht bald in Schmutzigbraun über und es setzt sich ein in Säuren lösliches, in Alkalien unlösliches Pulver ab. Das beste Reagens auf Pikrinsäure ist eine ammoniakalische Lösung von Kupfervitriol, welches einen grünen Niederschlag giebt. Die Lösung eines Schwefelalkalis im überschüssigen Alkali oder die eines Alkalicyanides in Ammoniak giebt beim Erwärmen mit Pikrinsäure eine rothe Färbung, doch zeigt diese Reaktion nur $^1/_{4000}$ der Säure an, während das erstere Reagens noch $^1/_{5000}$ nachweist.

Die Pikrinsäure, welche im Handel vorkommt und in bedeutender Menge zur Erzeugung gelber Modefarben auf Seide in den Färbereien Anwendung findet, wird wegen ihres hohen Preises sehr oft verfälscht zum Verkaufe angeboten. Es ist desshalb von nicht geringer Wichtigkeit, die Mittel zu wissen, mittelst deren man sich von der Reinheit der betreffenden Waare überzeugen könnte. Folgende Substanzen sind es namentlich, mit denen die Pikrinsäure verfälscht wird, und zwar in so bedeutendem Maasse, dass das Verfälschungsmittel oft 10 bis 30 % im Gewichte ausmacht.

Harzartiger Körper. Um diesen zu entdecken, löst man eine bestimmte Menge Pikrinsäure in einer grossen Menge Wasser (mindestens 50 bis 60 Theile des Gewichtes der angewendeten Pikrinsäure) kochend heiss auf, setzt ungefähr $^1/_{2000}$ ihres Gewichtes Schwefelsäure zu und lässt die Lösung durch ein Filter laufen. Es bleibt dann das unlösliche Harz auf dem Filter zurück, welches getrocknet und gewogen und so seine Gewichtsmenge bestimmt wird. — Der Gehalt an Harz ist wohl in den meisten Fällen kein absichtlicher, sondern stammt von der Pikrinsäure her. Es wird diese, wie vorerwähnt, durch Auskochen einer durch Oxydation verschiedener Körper erzeugten harzartigen Masse gewonnen, und es ist desshalb leicht möglich, dass bei einer weniger exakten Fabrikationsmethode eine grössere oder kleinere Menge Harz mit der Pikrinsäure gemengt bleibt. Dessenungeachtet ist dieser Gehalt an Harz, abgesehen von seiner Nutzlosigkeit als

Färbemittel, sehr störend, indem es durch seine zähe Beschaffenheit in der Lösung der Pikrinsäure bei dem Färben seidener Stoffe sehr übel einwirkt, da es die Farbentöne sehr ungleichmässig machen kann, an die zu färbenden Stoffe anklebt und die gleichmässige Einwirkung der Pikrinsäure hindert. Manche Sorten Pikrinsäure enthalten bis 0,03 % dieses Harzgehaltes.

Auch Oxalsäure kann möglicherweise von der Fabrikation herstammen, ohne absichtlich zugesetzt worden zu sein; es leuchtet dies ein, wenn man sich erinnert, dass bei weitgehenden Oxydationsprocessen mit Salpetersäure, durch welche auch die Pikrinsäure, wie bekannt, erzeugt wird, fast immer auch eine grössere oder kleinere Menge Oxalsäure bildet, und dass es sehr leicht geschehen kann, dass selbst bei genauerer Fabrikation Spuren derselben mit der Pikrinsäure auskrystallisiren. Bei grösserem Gehalte jedoch muss man immer auf absichtliche Verfälschung schliessen. Es lassen sich die Oxalsäure, sowie auch die weiter unten folgenden Verfälschungsmittel nicht leicht durch das blosse Auge entdecken, indem die Verfälschung seitens der Fabrikation und der Händler mit einem gewissen Raffinement betrieben wird. Es scheint ziemlich sicher, dass sie die Oxalsäure und die anderen Verfälschungsmittel selbst in einer Pikrinsäurelösung auflösen und dann die Verfälschungsmittel rasch auskrystallisiren lassen, wobei eine beständige Bewegung der Masse stattfindet. Bei dieser Operation durchdringt dann die gelbe Pikrinsäurelösung die ganze Krystallmasse und es ist nicht möglich, einen Zusatz derselben zur Pikrinsäure mit einem unbewaffneten Auge zu erkennen, namentlich dann nicht, wenn diese, wie häufig der Fall ist, in beinahe pulverförmigem Zustande sich befindet. Leicht kann man jedoch unter einem Mikroskop die Oxalsäure und andere Zusätze von den Krystallen der Pikrinsäure unterscheiden, weil diese meistens eine ganz andere Form als die Pikrinsäure besitzen. Die Pikrinsäurekrystalle sind nämlich rhombische Blättchen oder säulenförmige Krystalle, wogegen die Oxalsäure stets farblose prismatische Krystalle des monoklinometrischen Systems sind. Ebenso verschieden sind die Krystalle der weiter folgenden Verfälschungen des Salpeters

und des Glaubersalzes. — Will man sich specieller unterrichten über die Menge der zugesetzten Oxalsäure, so ist folgendes einfache Verfahren hinreichend. Man löst ungefähr 1 Gramm Pikrinräure in der hundertfachen Menge Wasser und versetzt die Lösung, der man etwas Ammoniakflüssigkeit zugesetzt hat, mit einer Lösung von Chlorcalcium; es bildet sich dann ein unlöslicher Niederschlag von oxalsaurem Kalk, welchen man abfiltrirt. Einfacher verfährt man noch, wenn man die Lösung der Pikrinsäure mit Kalkwasser versetzt, es wird sich dann unmittelbar ein Niederschlag von oxalsaurem Kalk bilden, welcher auf ein Filter gebracht, ausgewaschen und bei einer Temperatur von + 100° C. getrocknet und gewogen wird. Es entsprechen dann 100 Gewichtheile trockenen oxalsauren Kalks 69,7 Gewichtstheilen Oxalsäure. Die Verfälschung mit Salpeter scheint auf demselben künstlichen Wege wie vorhin bei der Oxalsäure erwähnt wurde, bezweckt zu werden. Obwohl auch dieser Zusatz der Pikrinsäure kein übles Ansehen giebt, sondern im Gegentheil die schöne gelbe Farbe derselben hervorhebt, so zeigt doch diese Art der Verfälschung immer an, dass der betreffende Fabrikant oder Händler, welcher die Verfälschung ausführt, allermindestens sehr schlechte Begriffe und Kenntnisse von den chemischen Eigenschaften der Pikrinsäure und des Salpeters hat, denn nichts ist leichter zu entdecken, als ein Zusatz von Salpeter zu der in Rede stehenden Säure. Man braucht sich nur zu erinnern, dass die Pikrinsäure im Alkohol ziemlich leicht löslich ist, dass aber dem Salpeter die Eigenschaft abgeht, vom Alkohol gelöst zu werden, und es wird dann selbst der Laie sogleich im Stande sein, diese beiden Körper zu trennen. Genauer verfährt man folgendermaassen: Man nimmt 5 Gramm Pikrinsäure, digerirt diese in höherer Temperatur mit ungefähr dem fünf- bis zehnfachen Gewichte Alkohol und filtrirt dann die alkoholische Lösung von dem Rückstande ab; diesen wäscht man dann auf dem Filter mit warmem Alkohol aus, und zwar so lange, bis derselbe fast farblos abläuft. Wird dann das Filter sammt dem Rückstande bei + 100° C. getrocknet und das vorher bestimmte Gewicht des Filters von dem Gesammtgewichte ab-

gezogen, so hat man die Menge des Verfälschungsmittels gefunden. Will man sich genauer überzeugen, dass wirklich die fragliche Verfälschung mit Salpeter geschah, so muss man letztere nach den speciellen Regeln der analytischen Chemie genauer prüfen. Dies wird jedoch seltener nöthig sein, da es wohl kaum vorkommt, dass der Konsument sich unterrichten will über die Qualität eines schädlichen Zusatzes, sondern nur die Menge desselben berücksichtigt. Ziemlich gewiss kann man annehmen, dass selten andere Salze, welche mit dem Salpeter die Eigenschaft theilen, auf glühenden Kohlen zu verpuffen, zum Verfälschen angewandt werden und es genügt deshalb eine Probe von dem erwähnten Verfälschungsrückstand auf glühende Kohlen zu werfen. Findet hierbei eine Verpuffung statt, so kann man mit ziemlicher Gewissheit annehmen, dass man es mit einem salpetersauren Salze und vielleicht immer mit salpetersaurem Kali oder Natron zu thun hat. Um Glaubersalz zu entdecken, wendet man dieselbe Manipulation wie bei der Entdeckung des Salpeters an. Denn auch das Glaubersalz ist im starken Alkohol unlöslich, weshalb auch durch diesen die Trennung auf eben besagte Weise geschehen kann. Da die Verfälschung mit schwefelsaurem Natron geschehen, so genügt der einfache Versuch einer Prüfung auf Schwefelsäure, indem man eine Lösung von salpetersaurem oder salzsaurem Baryt zu einer Probe setzt. Bildet sich hier ein weisser Niederschlag, so kann man fast sicher annehmen, dass die Verfälschung mit Glaubersalz geschehen war. Eine grössere Geschicklichkeit im Bestreben das Publikum hinter's Licht zu führen, verräth die Verfälschung mit Zucker. Der Zucker und die Pikrinsäure, so verschieden diese beiden Körper sind, zeigen doch gegenüber gewissen charakteristischen Reagentien ein ziemlich ähnliches Verhalten: beide sind im Alkohol löslich, und die sogenannte Trommer'sche Zuckerprobe, dieses charakteristische Reagens auf Zucker, verliert bei Gegenwart von Pikrinsäure bedeutend von seiner Schärfe, denn auch die Pikrinsäure wird durch reducirende Agentien bei Gegenwart eines Alkalis unter wahrscheinlicher Bildung der sogenannten Wöhler'schen Hämatinsalpetersäure reducirt und somit bei

kleineren Mengen der rothe Niederschlag von Kupferoxydul bei Anwendung der Trommer'schen Zuckerprobe verdeckt. Ziemlich sicher jedoch, wenn auch nicht leicht ausführbar, kann man den Zucker neben der Pikrinsäure durch die Gährungsmethode entdecken; es ist aber dabei nöthig, die angewandte Menge Pikrinsäure zuerst mit verdünnter Schwefelsäure zu kochen, um den möglichen Rohrzuckergehalt in Traubenzucker zu überführen, weil, wie bekannt, nur der Traubenzucker die Eigenschaft zu gähren besitzt und so in Kohlensäure und Alkohol zu verfallen. Leichter ausführbar ist folgendes Verfahren: Man sättigt eine Probe gelöster Pikrinsäure bis zur neutralen Reaktion mit reinem kohlensauren Kali, verdampft die Flüssigkeit vorsichtig im Wasserbad bis zur Trockne und digerirt die trockene Masse mehrmals mit starkem Alkohol; es wird dann der Zucker von dem im Alkohol unlöslichen pikrinsauren Kali ausgezogen. Verdampft man diese alkoholische Lösung zur Trockne, so wird man an der erhaltenen Substanz leicht die Eigenschaften des Zuckers gewahren. Um sich dann genauer zu überzeugen, sind die bekannten Methoden der Zuckerprobe anwendbar. In der Regel wird schon der süsse Geschmack bei einer gelungenen Operation das Dasein des Zuckers anzeigen. Aus der Gewichtsmenge der durch Alkohol ausgezogenen und getrockneten Masse wird man ziemlich annähernd den Procentgehalt des Zuckers berechnen können, vorausgesetzt, dass man den Punkt der Neutralisation mit kohlensaurem Kali getroffen hat.

John Casthelaz (wie auch Mayret) benutzt den Umstand, dass die Pikrinsäure in Aether und Benzol nicht löslich ist; sie behandeln deshalb die Pikrinsäure mit ihrer zwanzigfachen Menge rectificirtem Aether oder mit Benzol im Ueberschusse, die Pikrinsäure löst sich darin, während die Unreinigkeiten ungelöst zurückbleiben. Der zu dieser Prüfung verwendete Apparat, welchen Casthelaz Picricometer nennt, besteht aus einer graduirten, im unteren Theile zusammengezogenen Röhre. Ueber der Zusammenziehung ist die Röhre in vier Theile getheilt, von denen jeder 5 Gramm Aether fasst; um das Verdunsten des Aethers zu verhüten, kann die Röhre mit einem ein-

geriebenen Glasstöpsel verschlossen werden. Es wird nun eine möglichst gleichförmige Probe der zu untersuchenden Pikrinsäure gepulvert und gut zusammengemischt, 1 Gramm dann abgewogen und in den Picricometer gebracht, dann Aether bis zum vierten Strich, also 20 Gramm hineingebracht, und das Ganze einige Augenblicke geschüttelt. Ist die Pikrinsäure rein, so löst sie sich vollständig; ist sie verfälscht, so setzen sich die unlöslichen Unreinigkeiten im unteren Theil der Röhre ab, wo sich ihre Menge leicht beurtheilen lässt. Will man sie weiter untersuchen, so ist es gut, sie mit 5 Gramm Aether zu waschen und dies noch ein zweites Mal zu wiederholen, um die letzten Spuren der Pikrinsäure zu entfernen, dann kann man den Rückstand auf gewöhnliche Weise untersuchen.

Gebr. Depouilly empfehlen statt des Aethers Benzol anzuwenden, wenn man entweder die Oxalsäure genauer bestimmen will, die in Aether etwas löslich, in Benzol aber ganz unlöslich ist, oder wenn man die Gegenwart von Wasser, flüssigen Mineralsäuren, namentlich Salpetersäure, oder eines wasserhaltigen Salzes nachweisen will. Da Benzol kein so gutes Lösungsmittel der Pikrinsäure ist wie Aether, so muss er zur Erleichterung der Lösung etwas erwärmt werden; man wendet am besten nur $^1/_2$ Gramm der zu untersuchenden Pikrinsäure an und taucht die Probirröhre in warmes Wasser. — Pikrinsaure Salze sind im Allgemeinen sehr leicht löslich; am wenigsten löslich ist das pikrinsaure Bleioxyd, Quecksilberoxydul und Kali. Dahingegen pikrinsaures Natron sehr leicht löslich ist, so bietet dies ein sehr gutes Mittel, um Kalisalze von Natronsalzen zu unterscheiden; giesst man eine Pikrinsäurelösung in die Lösung eines Kalisalzes, so entsteht sofort ein gelber Niederschlag von pikrinsaurem Kali. Auf Schwefel-, Oxal- und Salzsäure ist eine Pikrinsäurelösung leicht dadurch zu prüfen, dass man ihr eine Lösung von pikrinsaurem Baryt, Kalk und Silberoxyd zusetzt. Pikrinsäurelösung, die sich bei Prüfung als rein erweist, kann auch salpetersaure Salze enthalten; diese werden aber bei der Prüfung mit Aether im Picricometer erkannt.

Die Pikrinsäure, welche auch sehr oft unter dem falschen

Namen „gelbes Anilin“ im Handel vorkommt, besitzt ein ungemein ausgiebiges Färbevermögen; so färben 6 Gramm 84 krystallisirter Pikrinsäure 1 Ko. Seide strohgelb, und 3 Gramm 78 ein gleiches Gewicht Seide citronengelb. Die durch Pikrinsäure hervorgebrachten Farben widerstehen fast vollständig dem Licht, Luft und Alkalien, und erleiden nur durch Regen eine geringe Veränderung. Die Pikrinsäure färbt die thierische Faser ohne Beizmittel selbst in geringer Menge in wässeriger und alkoholischer Lösung sehr intensiv, leider sind diese Farben von nicht zu langer Dauer. Ein vorheriges Ansieden der Seide mit Alaun und Weinstein erhöht die Haltbarkeit der Farbe sehr. Nicht gummirte, weich gemachte Seide erhält durch das Färben mit Pikrinsäure ein knatterndes Gefühl. Pugh will die Beobachtung gemacht haben, dass die in Pikrinsäure gefärbte Seide und Wolle in einer warmen Lösung von Zinnchlorür oder Eisenchlorür ihre Farbe nicht verändert; taucht man aber besagte Stoffe in Alkalilösung, so werden sie roth. Wie die Pikrinsäure lassen sich auch die pikrinsauren Alkalien anwenden. Ein Zusatz geringer Mengen von Essigsäure begünstigt bei diesen auffallend den Färbeprocess; auch pikrinsaurer Baryt, Kalk und Strontian bringen dieselbe, nur etwas schwächere Farbe hervor. Man ziehe nach dem Färben mit dergleichen Salzen den Stoff schnell durch ein Essigbad, wasche schnell ab und trockne. Die prachtvoll gefärbten Derivate der Pikrinsäure, besonders die Pikraminsäure und ihre Salze, welche auf Wolle und Seide sich ebenfalls leicht befestigen lassen, dürften auch noch manche Verwendung finden können. Die Isopurpursäure wird bereits angewendet. Um Wolle mit Pikrinsäure und doppelt chromsaurem Kali zu färben, bringt man, nachdem man die zu färbende Wolle mit Alaun schwach imprägnirt hat, dieselbe gepresst in ein Bad von doppelt chromsaurem Kali, welches auf + 45° C. erhitzt und nicht concentrirt ist, taucht sie dann in eine concentrirte kochende Lösung reiner Pikrinsäure, lässt sie kurze Zeit darin und spült gut ab. Die Chromsäure scheint unter Mitwirkung des Lichtes als Mordant zu dienen und giebt dem Farbstoff grosse Lebhaftigkeit, Aechtheit und Dauerhaftig-

heit. Derartig gefärbte Proben hielten sich im stärksten Sonnenlichte, wurden durch Waschen nach einiger Zeit etwas dunkler, färbten aber in keiner Weise ab. — Was das Ueberfärben anderer Farben durch Pikrinsäure betrifft, so werden alle Farben durch ein Pikrinsäurebad modificirt und dadurch oft sehr schöne und dauerhafte Farben erzielt. Anilinroth geht in Orange, Blau in die verschiedensten Nüancen von Grün, Violet in Grünblau über. Der gefärbte nicht zu alte Stoff wird gut genässt, mit etwas Essig- oder Salzsäure enthaltendem Wasser gewaschen, ausgerungen, durch ein siedendheisses Pikrinsäurebad gezogen, kurze Zeit der Luft ausgesetzt und gehörig gewaschen. Die hellsten Farben werden am schönsten, während dunkle nur eine geringe Veränderung erleiden. Ebenso kann man auch den mit Pikrinsäure gefärbten Stoff überfärben, um die mannigfaltigsten Farbentöne zu erzielen. Hierbei genügt eine verhältnissmässig sehr geringe Menge des beim Färben mit Pikrinsäure anzuwendenden Farbstoffs, da man mit 1 bis 1½ Gramm 1 Ko. Seide sehr intensiv färben kann.

Girardin hat die Bemerkung gemacht, dass die mit Albumin oder Caseïn imprägnirte Seide sich sehr schön und haltbar färben lässt. Wird das Pikrinnitrat mit Indigocarmin vermischt, so erhält man ein sehr schönes Grün, welches auf Seide und Wolle prachtvolle Farbentöne giebt. Man macht das Grün auf folgende Weise: Waschen der Seide aus dem Weiss-Sud, Ringen und Aufstellen auf ein warmes Bad mit Essig, Pikrinsäure und Composition: per 3 Ko. 500 Gramm Seide 1 Ko. Essigsäure, 16,5 Gramm bis 33 Gramm Pikrinsäure und Composition je nach Muster. Hierauf Abringen der Seide und Aufstellen auf ein kaltes Wasserbad mit Essigsäure wie vorher und zwar pro 3 Ko. 500 Gramm Seide. 500 Gramm Essig. Siebenmal Umziehen und Wegringen. Die Seide kracht. — Giebt man statt der Essigsäure oder als Zusatz Alaun oder essigsaure Thonerde in's erste oder auch zweite Bad, wird die Seide milder. Dunkle Muster, die sich mit Pikrinsäure und Indigo allein nicht herstellen, färbt man entweder ganz mit Erbsenholz oder man giebt davon einen Zusatz zur Pikrinsäure.

Eine cerisefothe Farbe, sogenanntes „Nacarat", kann man dadurch herstellen, dass man die Seide zunächst mit Fuchsin anfärbt und auf frischem Bad mit Pikrinsäure nüancirt. Auf einem Bade färbt man aus, wenn man demselben für eine Seidenrobe zusetzt: $1^1/_2$ Gramm Fuchsin, 1 Gramm Pikrinsäure, 10 Gramm Schwefelsäure. Wird die Farbe trübe, so nimmt man sie nachher durch ein frisches kaltes Bad, enthaltend $^1/_2$ Gramm Fuchsin. — Mit Cochenille erhält man dieselbe Nüance, wenn man eine Seidenrobe zunächst in 250 Gramm eisenfreiem Alaun zwei Stunden lang heiss hantirt, inzwischen 250 Gramm Cochenille, 50 Gramm Weinstein, 25 Gramm gestossene Galläpfel mit Wasser zusammen eine halbe Stunde aufkocht, die alaunirte und ausgespülte Seide in das handwarme Bad bringt, die Hitze bis fast zum Kochen steigert, ohne den Siedepunkt zu erreichen und hantirt, bis die Nüance erreicht ist, darauf die Seide in heissem Wasser ausspült und appretirt.

Nach Roussin liefert die Pikrinsäure auch ein prächtiges Blau. Lässt man nämlich auf 1 Theil Pikrinsäure 5 Theile Zinn und 15 Theile Salzsäure unter Erwärmen einwirken, so bildet sich eine bald farblose, bald braun gefärbte Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten farblose perlmutterglänzende Krystalle abscheiden, die wahrscheinlich aus dem salzsauren Salze einer neuen Base bestehen. Die Lösung dieser Krystalle giebt mit verschiedenen Oxydationsmitteln, z. B. mit Salpetersäure, Eisenchlorid, chromsaurem Kali etc. obiges Blau.

Nur die Pflanzenfaser wird durch Pikrinsäure nicht gefärbt, und man kann desshalb mit Pikrinsäure erkennen, ob sich in einem Seiden- oder Wollgewebe Baumwolle befindet. Zu diesem Behufe wird eine Probe 6 bis 8 Minuten lang in eine ziemlich concentrirte Lösung von Pikrinsäure gebracht, wodurch sie eine schöne gelbe Färbung erhält; man wäscht im klaren Wasser ab und findet alle Woll- und Seidenfäden gelb gefärbt, wogegen Baumwolle oder Leinen weiss bleiben. Mit einer Loupe lässt sich sogleich die relative Menge der Beimischung erkennen. Gefärbte Zeuge müssen

erst durch Zerstörung der Farben farblos gemacht werden, ehe man zur Probe schreitet.

William Slater empfiehlt zum Braun(gelb)färben von Wolle und Seide eine pikrinsaure Flüssigkeit, welche aus Lederabfällen hergestellt werden könne. Lederabfälle, die jedoch nicht mit Eisenbeizen behandelt worden sein dürfen, weil sonst die Farbeflüssigkeit den Stoffen eine unreine Färbung ertheilt; werden bei mässiger Erwärmung in einem weiten Gefäss und unter gutem Luftzuge mit Scheide-Wasser von 62° Twaddel behandelt, man schäumt ab und lässt aus der erkalteten Flüssigkeit die entstandene Oxalsäure herauskrystallisiren; die braune Mutterlauge wird nach erfolgter Verdünnung zum Gelb- und Braunfärben von Seide und Wolle angewandt; um eine reine Färbung zu erzielen, wird die Mutterlauge vorsichtig zur Trockniss eingedampft, um die noch vorhandene Säure zu entfernen, dann mit Wasser verdünnt und mit Kalkmilch behandelt, um alle Oxalsäure zu entfernen. Die Flüssigkeit wird von dem ausgeschiedenen kleesauren Kalk abfiltrirt und das Filtrat zum Färben verwandt.

Zum Rothfärben von Holz, Leder, Knochen, Horn, Seide, Wolle und als Tinte mit Gelatine versetzt, fertigt Puscher nachstehende Mischung: 4 Gramm Pikrinsäure löst man in 250 Gramm kochendem Wasser und setzt nach dem Erkalten 8,3 Gramm Ammoniakflüssigkeit zu; löst ferner 2 Gramm krystallinisches Fuchsin in 50 Gramm Weingeist, verdünnt mit 375 Gramm heissem Wasser, fügt 58 Gramm Ammoniakflüssigkeit zu und mischt beide Flüssigkeiten; nachdem die rothe Farbe des Fuchsins verschwunden ist, besitzt man eine Beize, die sich sehr wohlfeil herstellen lässt. Zum Ausfärben genügt 1- bis 2maliger Anstrich, Elfenbein und Knochen bedürfen eines sehr schwachen Salpetersäure- oder Salzsäurebades. Runde Gegenstände werden einige Zeit in die Beize gelegt, Holz kann vorher mit Kleister überzogen werden.

Die ächte Pikrinsäure (Trinitrophenylsäure) besitzt, sowie das Phenyloxydhydrat, dessen Nitrokörper sie ist, das Vermögen, die enthaarte thierische Haut (Blösse) in Leder zu

verwandeln und dieses zugleich schön gelb zu färben, während das Phenyloxydhydrat (das sogenannte Steinkohlentheer-Kreosot) ein farbloses Leder liefert, das dem weissgaren sehr analog erscheint; auch das pikringare Schaaf- oder Ziegenleder hat mit gelbgefärbtem weissgarem Leder viel Aehnlichkeit. Die Pikrinsäure fällt den Leim aus seiner wässerigen Lösung in klebrigen, prachtvoll gelben, schleimig fadenziehenden Massen, die zu dunklen, hornartigen, durchscheinenden Blättern eintrocknen und dann alle Fähigkeit zu faulen eingebüsst haben. Bei der immer ausgedehnteren Ausbeutung aller Thierstoffe hat die Phenyl- und Pikrinsäure in der Gerberei Anrecht auf technische Berücksichtigung.

Hlasivec hat aus der Pikrinsäure die rothe Isopurpursäure dargestellt. Man erhält das Kalisalz dieser Säure durch Mischen einer warmen Lösung von Pikrinsäure mit einer gleichfalls warmen Lösung von Cyankalium. Die beste Ausbeute von isopurpursaurem Kali erhält man, wenn fein zerriebene Pikrinsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit der doppelten Menge Cyankalium und wenig Wasser unter zeitweisem Umrühren innig gemischt wird*). Nach etwa einer halben Stunde setzt man mehr Wasser hinzu, erwärmt auf 40 bis 45°, lässt wieder erkalten, filtrirt, presst das isopurpursaure Salz ab und reinigt. Vortheilhafter ist es, statt freier Pikrinsäure das Ammoniaksalz derselben auf Cyankalium einwirken zu lassen. Zum Färben von Seide und Wolle mit isopurpursauren Salzen werden mit dem besten Erfolg die Murexid-Methoden, d. h. Quecksilber- und Bleisalze als Beizen angewendet. Die Nüancen sind aber sehr verschieden von den mit purpursauren (Murexid) Salzen erzeugten; sie zeigen auch gegen mehrere Reagentien ein ganz anderes Verhalten.

---

*) Die Bildung des isopurpursauren Kali lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{C_{12}H_2N_3O_{13}}_{\text{Pikrinsäure}},\ HO + \underbrace{3\ K\ Cy}_{\text{Cyankalium}} + 2\ HO =$$

$$\underbrace{C_{16}H_4N_5O_{11},\ KO}_{\text{isopurpursaures Kali}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak}} + KO,\ CO_2$$

Die Murexid-Quecksilberfarben sind prachtvoll purpurroth mit einem ins Violet ziehenden, carmoisinrothen Stich; die Isopurpur-Quecksilberfarben sind ebenfalls purpurroth, aber mit orangebräunlichem Stich; sie widerstehen nicht nur dem Sonnenlichte, sondern auch der schwefligen Säure, welche das Murexid schnell zerstört.

Murexid-Zink färbt Seide sehr schön gelb; isopurpursaures Zink giebt dunkelroth bräunliche Nüancen, Murexid-Farben werden durch Säuren und Alkalien zerstört, während Isopurpursäure-Farben nur ins Gelbliche gezogen werden. Auch in ihrem chemischen Verhalten zeigen purpur- und isopurpursaure Salze grosse Differenzen. Die ersteren sind nicht explosiv; ihre ein wenig concentrirten Lösungen werden durch Salzsäure ganz entfärbt, nach einiger Zeit sondern sich Krystallblättchen von Dialuramid ab. Salpetersäure entfärbt unter Bildung von Alloxan; mit Natronlauge geht die Purpurfarbe zuerst in Blauviolet über; später, besonders beim Erwärmen, tritt Entfärbung ein. Die isopurpursauren Alkalien verpuffen alle, manche sehr heftig; ihre Lösungen verlieren auf Zusatz von Salzsäure die rothe Nüance, bleiben aber undurchsichtig, gelbbraun gefärbt, später setzen sie amorphe, braune Flocken ab. Salpetersäure verändert die Farbe in Orangegelb, Natronlauge bringt zuerst eine braunviolette Färbung hervor, beim Erwärmen unter Ammoniakentwickelung eine dunkel gelbbraune. Auch Ammoniak zersetzt die isopurpursauren Salze, aber viel langsamer als die kaustischen Alkalien. Isopurpursaures Ammon wird durch Schwefelwasserstoff reducirt, es scheidet sich Schwefel ab, die Lösung wird gelbroth, an der Luft bald missfarbig. Es ist unzweifelhaft, dass die Constitution der isopurpursauren Salze von den purpursauren total verschieden ist. Die Zersetzungsprodukte der Isopurpursäure behalten den Farbstoffcharakter und färben Wolle und Seide ungefähr wie die Anilinbraune (Bismarckbraun, Vesuvian etc.).

Unter dem Namen Grénat soluble kommt das Ammoniaksalz der Isopurpursäure in den Handel. Dieses Grénat soluble jedoch wird nicht aus der reinen krystallisirten

Pikrinsäure, sondern aus einer geringeren Sorte fabricirt; es ist bestimmt, in vielen Fällen die Orseille zu ersetzen; es ertheilt der Wolle alle Farbentöne von Granat- bis Kastanienbraun und lässt sich sehr leicht mit anderen Stoffen combiniren, wodurch eine grosse Anzahl verschiedenartiger Farben erhalten werden kann. Nach Casthelaz wird das Färben der Wolle unter Zusatz einer organischen Säure, wie z. B. Essigsäure oder Weinsäure, vorgenommen; Mineralsäuren sind hiervon ausgeschlossen. Für Seide muss das Färbebad anfangs kalt, höchstens lauwarm sein. Man erhält auf diese Weise verschiedene Farbentöne in Roth oder Braun, welche abhängig sind von der Concentration der Farbeflotte, der Natur der Beize und der Farbedauer. Diese Farben sind ungemein feurig und ähneln im Allgemeinen jenen, welche man mit Orseille erhält, sollen aber gegen Luft und Licht beständig sein. C. Zulkowsky stellte Versuche an über die Färbekraft des Kali-, Ammoniak-, Baryt- und Anilinsalzes der Isopurpursäure und zwar bereitete er hierzu nicht die Salze in fester Form, sondern löste, was vollständig genügend erschien, 1 Gramm reines isopurpursaures Kali in 1 Liter Wasser und setzte zu dieser Lösung eine äquivalente Menge Salmiak resp. salzsaures Anilin oder Chlorbarium. Jedes dieser Farbebäder besass somit dieselbe Concentration und um mit denselben vergleichende Prüfungen vornehmen zu können, wurden während der Färbeoperation alle mittelst eines Wasserbades auf derselben Temperatur (für Wolle 40 bis 80° für Seide 30 bis 80° C.) erhalten; die Stoffproben hatten immer dieselbe Grösse. Es ergab sich nun, mit dem gewöhnlichen Sud der Färber (80 Theile Alaun und 20 Theile Weinstein) stark angesotten (2 Stunden), dass in den Färbeflotten alle 4 Salze fast momentan eine schöne kastanienbraune Farbe annahmen; jede Stoffprobe besass die gleiche Nüance von gleicher Intensität. Ungebeizte Schafwolle erhielt in jedem Färbebad unter fast gleichen Verhältnissen eine granatrothe Farbe von ungleicher Intensität. Das Kalisalz erwies sich am wenigsten wirksam; die mit demselben gefärbte Stoffprobe besass den lichtesten Farbeton, dann folgten der Reihe nach die Salze des Ammoniak, Baryt und

Anilin. Dieser Versuch wurde wiederholt und hatte ganz denselben Erfolg. — Ein anderes Mal wurde in den vier Farbebädern ungebeizte Schafwolle gleichzeitig bis zu ein und derselben Nüance gefärbt. Das Anilinsalz hatte derselben in der kürzesten Zeit den gewünschten Farbeton ertheilt, nach diesem folgten in umgekehrter Ordnung die Verbindungen des Baryt, Ammoniak und Kali. In den Lösungen der zwei letzten Salze mussten die Stoffproben besonders lange liegen gelassen werden, bis die erforderliche Farbe erreicht ward. Schwach mit Alaun und Weinstein angebeizte Wolle verhält sich ähnlich der ungebeizten; auch hier erhielt die Wolle von dem Anilinsalze die satteste Färbung, nur konnte man ein rascheres Anfallen der Farbe an die Faser bemerken. Die grössten Farbenunterschiede lassen sich beim Färben der Seide wahrnehmen. Seide, welche in einem kalten und mit etwas Soda abgestumpften Alaunbad ungefähr 12 Stunden liegen gelassen und dann gut gespült wurde, nahm eine viel sattere Farbe an als nicht gebeizte. Für die gebeizte Seide treten die Farbenunterschiede, welche sich bei der Anwendung verschiedener isopurpursaurer Salze ergeben, besonders grell hervor. Die Farbe, welche das Kalisalz ertheilt, ist rosenroth, mit einem Stich ins Violette, die mit dem Ammoniaksalz erhaltene um weniges dunkler; dagegen giebt das Barytsalz ein schönes volles Granatbraun, welches noch intensiver und kräftiger von dem Anilinsalze gegeben wird. Auf ungebeizter Seide erscheinen die Farben um vieles lichter, obgleich auch hier dieselben Abstufungen, parallel den obigen, wahrgenommen werden können. Wenn das Färbebad mit einer organischen Säure, wie z. B. Weinsäure oder Essigsäure, angesäuert wird, so verhalten sich alle isopurpursauren Salze gleich; man erhält mit dem Kalisalze dieselbe Farbentiefe wie mit dem Salze des Anilin. Die in Freiheit gesetzte Isopurpursäure besitzt eine grössere Verwandtschaft zur thierischen Faser als die meisten ihrer Verbindungen und stellt sich ungefähr dem Anilinsalze gleich, während hingegen das Färbungsvermögen des Kalisalzes am geringsten ist, so dass mit demselben niemals tiefe, satte Farbentöne erhalten werden können. — Rohes isopurpursaures Ammoniak

ertheilt der thierischen Faser nicht jene Farbentöne, wie das chemisch reine Salz. Die Farbenreihen, welche man mit dem einen oder dem anderen Pigmente erhält, unterscheiden sich von einander etwa so, wie der Zinnober vom Carmin, oder wie ungeseiftes Krapproth vom geseiften. Der gelbliche Ton, welchen die mit dem rohen Präparat gefärbten Wollstoffe zeigen, rührt ohne Zweifel von beigemengten Zersetzungsprodukten der Isopurpursäure her; übrigens sind die Farben in ihrer Art sehr schön zu nennen und nehmen sich auf Seide besonders prächtig aus. Im Uebrigen verhält sich der unreine Farbstoff genau so wie der reine. Aus den Waschwässern und Mutterlaugen von der Bereitung des isopurpursauren Ammoniak wurde durch starke Concentration unter Zusatz von Salmiak ein dunkelbraunes Pulver erhalten, welches zum allergrössten Theil aus Zersetzungsprodukten der Isopurpursäure zu bestehen schien; die Lösung erschien gelbbraun und ertheilte der Wolle eine schöne Zimmtfarbe. Die mit Alaun und Weinstein gebeizte Wollfaser färbte sich, nach Zulkowsky's Beobachtungen sonderbarer Weise nicht so satt als nicht gebeizte. Der Seide ertheilt diese Lösung ein glänzendes Holzgelb, ähnlich der Farbe, welche das Kirschholz durch eine gelbe Politur annimmt. Fast dieselben Farbentöne erhält man mit der Mutterlauge, welche von diesem Pulver abgetrennt wurde; nur sind sie um ein geringes gelber. Das Auftreten dieser gelbfärbenden Substanzen liess es als möglich erscheinen, dass sich in den letztgenannten Rückständen Pikrinsäure vorfinde, welche der Umwandlung entgangen war. Zulkowsky untersuchte nun zuerst, ob Pikrinsäure combinirt mit isopurpursaurem Kali nicht die gleichen oder ähnliche Farbentöne ertheile, wie solche mit den zwei vorbenannten Rückständen erhalten werden. Zu diesem Zwecke wurde Seide und Wolle mit Pikrinsäure satt gefärbt und nachher in ein Bad des Kalisalzes gegeben; im ersten Momente schien es, als ob sich eine der vorigen ähnliche Mischfarbe fixiren wollte, allein binnen Kurzem trat eine Wandlung ein und die Zeugprobe erhielt eine Farbe als ob sie mit reinem isopurpursauren Kali gefärbt worden wäre, frei von jeder gelben Beimischung. Ein Unter-

schied war nur in der Intensität wahrzunehmen, denn der Farbeton besass eine Tiefe, wie sie nur etwa mit dem Anilinsalze erzielt werden kann. Der Versuch wurde ferner in der Weise abgeändert, dass die zu färbenden Wollen- und Seidengewebe nicht vorher mit Pikrinsäure grundirt, sondern in ein Gemisch von letzterer und isopurpursaurem Kali eingetragen wurden; der Effect war aber ganz derselbe. Die auffallende Thatsache zeigt, dass die Pikrinsäure in diesem Falle weniger die Rolle eines Farbstoffes als vielmehr die einer Säure spiele, welche darin zu bestehen scheint, dem isopurpursauren [illegible] die Basis zu entziehen, dagegen der frei gewordenen Isopurpursäure den Platz innerhalb der Faser zu überlassen. Dieser Fall besitzt eine frappante Aehnlichkeit mit manchen chemischen Processen; die Wollfaser tritt hier gleichsam als Basis auf. Es ergiebt sich daraus mit Gewissheit, dass die gelbe Farbenton der Rückstände keineswegs einem Gehalte an Pikrinsäure, sondern den Zersetzungsprodukten der Isopurpursäure zuzuschreiben sei, sonst müssten sich dieselben über den Gemischen von Pikrinsäure und isopurpursaurem Kali [illegible] halten.

Diesen Ergebnissen zufolge stellt sich die Darstellung [illegible] isopurpursauren Ammoniaks im krystallisirten Zustande [illegible] nicht vortheilhaft heraus. Das Kalisalz leistet dasselbe, [illegible] man ein Ansäuern der Färbeflotte für zweckmässig erachtet. Etwas anderes wäre es, wenn ein Fabrikant es vorziehen wollte, jenes Produkt in Handel zu setzen, welches unmittelbar durch die Einwirkung des Cyankalium auf Pikrinsäure erhalten wird. Diese breiige Flüssigkeit enthält eine nicht unbedeutende Menge von Cyankalium, riecht stark nach Blausäure und wäre aus Gesundheitsrücksichten keinem Färber anzurathen. Wird aber diese Masse mit Salmiak bis zum Ueberschusse versetzt, nöthigenfalls etwas verdünnt und längere Zeit unter Zusatz des verdampfenden Wassers erhitzt, so entweicht das Cyan als Cyanammonium zum grössten Theil, so dass das Uebrigbleibende nur wenig mehr nach Blausäure riecht. Für den Färber erscheint es aber wieder zweckmässiger, sich des krystallisirten isopurpursauren Kali zu bedienen,

einerseits um Uebervortheilungen zu entgehen, andererseits weil ihm dasselbe den grössten Spielraum bei der Färbemanipulation gestattet.

Er kann:

1) durch starkes Anbeizen der Wolle das dunkelste Kastanienbraun erhalten;
2) ohne Zuhülfenahme eines Agens die helleren Töne in Granat erzeugen;
3) durch Ansäuern der Farbeflotte, noch zweckmässiger durch Hinzugabe von etwas salzsaurem Anilin das dunkelste Granatbraun erzielen. Die Menge des erforderlichen Anilinsalzes ist gering und beträgt für 1 Theil isopurpursaures Kali nur 0,424 Theile.

Das *Kresol*, welches sich im Steinkohlentheer befindet, erhält man aus dem Phenol, indem man in dasselbe Wasserdampf einstreichen lässt und das was zwischen + 200 bis 210° übergeht, sammelt. Durch neuerliches Abblasen mittelst Wasserdampf und specielles Sammeln des bei + 203° C. übergehenden Theiles erhält man das reine Produkt. Dieses ist aber unzweifelhaft ein Gemenge von mindestens zwei isomeren Verbindungen. Die Umsetzung des Toluen in Kresol gelang Wurtz in derselben Weise wie die Umsetzung des Benzols in Phenol. Das Kaliumsulphotoluenat wird mit seinem doppelten Gewicht Aetzkali geschmolzen, das Produkt mit Wasser aufgenommen und durch eine Säure gesättigt. Man behandelt dann die Flüssigkeit mit Aether, welchen das Kresol löst. Der Aether wird abdestillirt und das Kresol durch neuerliche Rectification gereinigt. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche nach Phenol riecht, bei + 203° C. siedet und sich leicht in Ammoniakflüssigkeit löst. Von Salpetersäure wird das Kresol lebhaft angegriffen unter Bildung einer braunen, nicht krystallisirbaren Substanz; durch vorsichtiges Behandeln mit Salpetersäure erhält man jedoch Nitroderivate des Kresols. In Schwefelsäure löst sich das Kresol mit rother Farbe und bildet die Sulfokresylsäure. Die Umsetzung ist bei + 60° C. in 24 Stunden beendet. Das Sulfokresylsäurebarium und Blei sind lösliche amorphe Salze derselben.

Kalium und Natrium löst sich unter Wasserstoffentwickelung im Kresol; wird während der Reaktion dasselbe ein wenig erwärmt, so entsteht unter Entwickelung von Kohlensäure eine neue Reihe der Kresylsäureverbindungen ($C_8H_8O_3$) homolog der Salicylsäure, welche mit dem Natrium sich zu einem Salze verbindet.

Die Mononitrokresylsäure $C_7H_7(NO_2)O$ ist eine ölartige Flüssigkeit, welche sich bildet, wenn man bei + 60 bis 70° C. sehr schwache Salpetersäure auf Kresol wirken lässt.

Dinitrokresylsäure $C_7H_7(NO_2)_2O$, wird bereitet wenn man Sulfokresylsäure in dem 5- bis 6fachen Volumen Wasser löst und Salpetersäure, welche mit gleichem Volumen Wasser verdünnt worden ist, zusetzt. Man trennt das sich bildende Harz ab und bringt dasselbe zum Kochen. Die Dinitrokresylsäure ist eine ölige Flüssigkeit und gelb gefärbt.

Die Trinitrokresylsäure $C_7H_7(NO_2)_3O$ erhielt Fairlie indem er kaltes Kresol in Salpetersäure, welche in einer Kältemischung stand, tropfenweise fallen liess. Duclos fand es vortheilhafter, eine Mischung aus Sulfokresylsäure und wenig Salpetersäure bestehend, warm zu machen, das jedesmal sich bildende Harz sofort zu entfernen und das Verfahren von Neuem zu befolgen. Durch Abdampfen erhält man eine Mischung aus Oxalsäure und Trinitrokresylsäure. Man wäscht mit Wasser, löst den Rückstand im Alkohol und dampft die alkoholische Lösung im Vacuum ein. Die Trinitrokresylsäure bildet gelbe Nadeln, die zu ihrer Lösung 449 Theile Wasser von + 20° C. oder 123 Theile kochenden Wassers benöthigen. Die wässerige Lösung röthet Lakmuspapier. Im Alkohol und Aether ist es leicht löslich, und werden in diesen Lösungen Wolle und Seide gelb gefärbt. Bei + 100° C. schmelzen die Krystalle zu einer gelben öligen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch fest wird, bei noch höherer Temperatur, werden sie zersetzt in Pikrinsäure. Das Ammoniumsalz dieser Säure $C_7H_7(NO_2)_3O \cdot NH_4$ krystallisirt in schönen gelben Nadeln, die im Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind.

Die leichtlöslichen Kaliumkrystalle $C_7H_7(NO_2)_3O \cdot K$ detoniren beim Erwärmen.

Unter dem Namen Goldgelb, Victoriagelb, Safransurrogat kommen im Handel jetzt sehr oft Farbstoffe vor, welche nichts anderes als Dinitrokresole sind. Das Victoriagelb oder Anilinorange kommt vor in Form eines rothen Pulvers, welches intensiv gelbe Lösungen liefert. C. A. Martius und H. Wichelhaus haben dasselbe untersucht und gefunden, dass es beinahe reines Dinitrokresolsalz ist.

Das Safransurrogat, welches an einigen Orten der Schweiz zum Gelbfärben der Milch, Butter und des Käses gebraucht wird, enthält ebenfalls Dinitrokresol, welches identisch ist mit dem von Beilstein und Kreussler aus Xylol, von Martius und Wichelhaus aus Toluidin, von Wichelhaus aus dem belgischen Goldgelb und wahrscheinlich auch von Armstrong und Field aus Kresolsulfosäuren erhaltenen. Schmelzpunkt 83—84°. Zarte, grau gelbliche Nadeln, die zu einer gelbbraunen Flüssigkeit schmelzen, mit Kalium schön dunkelrothe, mit Silber ebenfalls rothe und mit Barium gelbe schwer lösliche Salze liefernd. Ein zweites Dinitrokresol mit dem Schmelzpunkt 109 bis 110°, welches nach Martius und Wichelhaus der Hauptbestandtheil des sogenannten Victoriagelbes ist, konnte in dem Safransurrogat nicht gefunden werden. Dagegen schied J. Piccard noch ein drittes, gelbe Salze bildendes, bei 86° C. schmelzendes Produkt ab, welches im reinen Zustande grosse, hell- und reingelbe Nadeln bildet, welche zu einer hochgelben Flüssigkeit schmelzen.

Das belgische Goldgelb besteht aus braunen krümeligen Massen, die beim Erhitzen lebhaft verpuffen und im Wasser mit intensiv gelber Farbe löslich sind; es ist das Kaliumsalz eines nur in concentrirter Lösung durch Säuren auszufällenden, übrigens nach dem Ansäuern leicht durch Ausschütten mit Aether zu gewinnenden Farbstoffes, der durch die Analyse bald als Binitrokresol ($C_6H_2(NO_2)_2CH_3OH$) erkannt wurde. Die freie Nitroverbindung ist, wie die meisten anderen ähnlichen, in Alkohol, Chloroform, Benzol leicht löslich und wird aus der wässerigen Lösung des Salzes nur deshalb schwierig gefällt, weil das Salz selbst von kaltem Wasser nur in geringer

Menge aufgenommen wird. Man krystallisirt dieselbe am besten aus heissem Wasser und erhält auf diesem Wege feine, zusammenballende, gelbe Nadeln, die bei 82° C. schmelzen.

Das von Martius und Wichelhaus untersuchte Binitrokresol, dessen Salze unter dem Namen „Victoriagelb“ ebenfalls im Handel vorkommen, schmilzt bei 109 bis 110°. Dasselbe ist also schon hierdurch deutlich unterschieden; auch lassen die Löslichkeits-Verhältnisse und Farben der Salze Verwechselungen dieser beiden Isomeren nicht zu. Dagegen scheint es, dass alle anderen bisher beschriebenen Binitrokresole mit dem neuerdings als Goldgelb vorkommenden identisch sind. Wenigstens liegen die von den verschiedenen Autoren angegebenen Schmelzpunkte einander so nahe, dass sie allein nicht als Beweise für die Verschiedenheit der Substanzen gelten können. Andere Eigenschaften die bei dem Vergleiche heranzuziehen wären, sind leider wenig angegeben. Wichelhaus hat dieselben ermittelt und stellt sie in einer kleinen Tabelle zusammen.

1) Binitrokresol			2) Kaliumsalz			3) Silbersalz
aus	dargestellt von	schmilzt bei	Löslichkeit in 100 Wasser bei 16° C.	Farbe	Krystall-wasser	Farbe
Xylol	Beilstein und Kreussler	85°	—	—	—	—
Toluidin	Martius und Wichelhaus	84°	1,52	roth	0	roth
Kresol (α Sulfosäure)	Armstrong und Field	ca. 82°	—	—	—	—
Kresol (β Sulfosäure)	do.	85,5°	—	dunkel-orange	—	dunkelorange
Goldgelb	Wichelhaus	82°	1,43	roth	0	roth
Victoriagelb	Martius und Wichelhaus	109—110°	3,12	canarien-gelb	½ H_2O	orangegelb

Diese Daten können, so lange nicht neue unterscheidende Eigenschaften mitgetheilt werden, wohl nur zu der Annahme führen, dass nicht mehr als zwei isomere Binitrokresole bisher beschrieben wurden. Daraus ergiebt sich weiter, dass Toluidin

bei Behandlung mit salpetriger und Salpetersäure dasselbe Produkt liefert, welches aus den Kresolsulfosäuren durch Salpetersäure gebildet wird — ein Schluss, der um so richtiger erscheint, als auch Naphtylamin und Naphtolsulfosäure bei entsprechender Behandlung ein und dasselbe Binitronaphtol liefern.

Was die Herstellung der vorbemerkten Farbstoffe anbelangt, so kann man annehmen, dass die hellen durch Einwirkung der Salpetersäure auf die Kresole α und β, und zwar in ähnlicher Weise und unter Einhaltung der gleichen Versuchsmaassregeln, wie das bei der Pikrinsäure (Umsetzung der Phenylsäure in letztere Säure) der Fall ist, vorgenommen wird. Aber auch durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf die vorbemerkten isomeren Kresole gelangt man zum Ziele. Das Vermögen, die Faser zu färben, besitzen beide Isomeren nur im geringen Grade, und ist ihre Produktion noch ihr Verbrauch ein erheblicher.

Von den vielen organischen Farbstoffen, welche in den letzten Jahren Verwendung in der Färberei gefunden haben, nimmt die Rosolsäure, das Aurin, Corallin, Paeonin nicht die letzte Stelle ein.

Im Jahre 1834 stellte Runge bei Gelegenheit einer grösseren Arbeit über den Steinkohlentheer, aus diesem einen neuen Körper dar, welchen er Rosolsäure nannte. Runge selbst sagt darüber Folgendes: „Die Rosolsäure ist ein Erzeugniss der chemischen Zerlegungsweise des Steinkohlenöles, und darum um so merkwürdiger, dass sie sich wie ein wirkliches Pigment verhält. Sie giebt nämlich mit den geeigneten Beizen rothe Farben und Lacke, die an Schönheit denen aus Saflor, Cochenille und Krapp an die Seite gestellt werden können. — Die Rosolsäure ist eine harzige Masse die sich pulvern lässt und eine schöne orangegelbe Farbe besitzt.“ Runge hat seinen neuen Körper trotz den interessanten Eigenschaften, welche er ihm zuschreibt, nicht weiter untersucht und nicht einmal analysirt, wenigstens hat er später nie wieder etwas über diesen Gegenstand veröffentlicht. Schon die nächsten Bearbeiter des neuen Farbstoffes wiesen nach, dass die Rosol-

säure keine beständigen Farben und Lacke liefert. S. Tchelnitz beobachtete die Entstehung der Rosolsäure bei längerer Einwirkung von Kalk auf Carbolsäure. A. Smith theilte die Beobachtung mit, dass Kalk in Berührung mit Carbolsäure unter Einfluss der Wärme eine rothe Substanz erzeuge. A. Smith stellte nun die ersten Versuche zu ihrer künstlichen Erzeugung dar, indem er erst Dämpfe von Carbolsäure über erhitzten Kalk gehen liess. Später behandelte derselbe Kresol mit einem Gemenge von Natronlauge und Braunstein bei einer Temperatur, bei welcher das Kresol zu verdampfen begann. Das erhaltene rosolsaure Natron wurde in Wasser gelöst und durch eine Säure zersetzt.

H. Müller fand, dass eine Quantität rohen carbolsauren Kalkes, die sich monatelang in einem warmen Raume befunden hatte, in eine rothe Masse übergegangen war, die sich im Wasser mit schöner rother Farbe löste, wobei ein brauner Rückstand blieb. Weder aus der Lösung noch aus dem braunen Rückstand liess sich Carbolsäure darstellen. Die rothe Lösung enthielt dagegen die von Runge mit dem Namen Rosolsäure belegte Substanz. Um sie zu gewinnen zog H. Müller das vorerwähnte Material mit kohlensaurem Ammoniak aus und dunstete die Lösung ein. Dabei entweicht Ammoniak, die carmoisinrothe Farbe verwandelt sich in gelb und es scheidet sich rohe Rosolsäure als dunkles Harz aus. Diese rohe Säure löste Müller nach dem Verfahren von Runge in Alkohol auf und fügte Kalkhydrat hinzu. Die schöne rothe Lösung des rosolsauren Kalkes wird mit Wasser verdünnt, abfiltrirt und der Alkohol abdestillirt. Die so als Destillationsrückstand erhaltene Lösung des rosolsauren Kalkes wird mit Essigsäure zersetzt und gekocht, bis die überschüssig zugesetzte Essigsäure verjagt ist. Die Rosolsäure wird nun als schön rother Niederschlag ausgeschieden, der beim Erhitzen zusammenbäckt und eine zerreibliche, amorphe, dunkelgrün-metallglänzende Substanz darstellt, die beim Reiben Goldglanz annimmt. Nach mehrmaliger Behandlung wie vorstehend erwähnt, wurde schliesslich die Rosolsäure von H. Müller in Alkohol gelöst, einige Tropfen Salzsäure zugesetzt, hierauf

die Lösung in viel Wasser gegossen, worauf sich die Säure abschied.

Dussart's Untersuchungen stimmen ziemlich genau mit den von H. Müller überein. Derselbe fand hierauf, dass Rosolsäure mit überschüssigem Kali, Kalk oder Natron destillirt, wieder Carbolsäure regenerire.

Jourdin fand, dass sich beim Erhitzen von Phenol mit Quecksilberoxyd und Soda auf 150°, oder auch mit Quecksilberchlorid, leicht Rosolsäure bilde.

Schützenberger und Sengenwald, stellten durch Erhitzen der Substitutionsprodukte, welche sie bei der Einwirkung von Chlorjod auf Phenol erhalten hatten, ebenfalls Rosolsäure dar. Von allen diesen Methoden, welche sämmtlich auf einer mehr oder weniger direkten Oxydation des Phenol beruhen, sind abweichend die Methode Monnet. Derselbe erhitzte 2 Theile reines Phenol, 1 Theil concentrirte Schwefelsäure und 2 Theile Jodamyl vier Stunden lang auf 115° bis 120°.

Perkin und Duppa erhitzen Phenol mit Bromessigsäure auf 120° C.

Gleiche Resultate erhält man durch Erhitzen einer Mischung von Jod und Phenol mit Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure; Jod und Phenol allein liefern keine Rosolsäure sondern nur ein schwarzes jodhaltiges Produkt.

Dagegen wirkt Jodoform sehr energisch auf Phenol, wobei sich Jod und Jodwasserstoffsäure entwickeln und eine grosse Menge Rosolsäure sich erzeugt.

Körner giebt an, dass bei längerem Erhitzen von Monobromphenol mit alkoholischer Kalilauge auf 160 bis 180° C. sich rosolsaures Kali bilde.

R. Binder führte die Phenylsäure in Rosolsäure über, als er Phenylsäure dadurch in Benzol umzuwandeln suchte, dass er Phenylschwefelsäure mit Wasserstoff im Augenblick des Freiwerdens zusammenbrachte; es entwickelten sich Wasserstoff, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und etwas Phenylsäure. Der schwarze harzähnliche Rückstand wurde mit einer Lösung von Schwefelbarium gekocht, wodurch die Flüssigkeit

eine schöne rothe Farbe annahm und sich unter Schwefelwasserstoffentwickelung schwefelsaurer Baryt, Schwefelzink und eine unlösliche organische Substanz abschied. Das Filtrat gab beim Uebersättigen mit Essigsäure oder Salzsäure orangerothe Flocken, welche beim Erwärmen zu einer anscheinend harzigen Masse von Metallglanz sich vereinigten. Durch Auflösen von Alkalilauge und durch Niederschlagen mit einer Säure gereinigt, zeigte der Körper alle Eigenschaften der Rosolsäure.

Umfassende Untersuchungen über Corallin haben in neuerer Zeit Caro und Wanklyn, später Caro selbst, ferner H. Fresenius, R. J. Dale und Schorlemmer, Oscar Haus-Amman angestellt.

Die Methode, nach welcher das Corallin jetzt meistentheils im Grossen dargestellt wird, ist von Kolbe und Schmitt angegeben worden. Sie besteht darin, dass man eine Mischung von 1 Theil Oxalsäure, $1^1/_2$ Theilen Phenol und 2 Theilen concentrirte Schwefelsäure 5 bis 6 Stunden lang auf 140 bis 150° erhitzt und die entstandene dunkle, zähflüssige Masse in viel Wasser giesst, wodurch sich das Corallin in Form eines Harzes abscheidet.

Kolbe und Schmitt haben ihren Farbstoff, den sie wegen seiner grossen Aehnlichkeit mit dem von Runge entdeckten, Rosolsäure nannten, eingehend untersucht und beschreiben seine Eigenschaften und Reaktionen wie folgt: Der Farbstoff ist ein sprödes Harz. Er ist geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig. Alkalien, kohlensaure Alkalien u. s. w. lösen ihn mit schön rother Farbe in verschiedenem Grade auf, Säuren fällen ihn aus diesen Lösungen in amorphen Flocken von verschiedener, durch die Temperatur bedingter Farbe auf. Der Körper schmilzt bei 80°, bei stärkerem Erhitzen wird er unter Ausgabe von Phenol zersetzt und hinterlässt eine sehr grosse Menge schwer verbrennlicher Kohle. Die wässerige Lösung des Farbstoffes in Kalilauge wird durch Alaun und Zinnchlorür, Kalk und Barytsalze nicht gefärbt. Essigsaures Blei erzeugt damit einen schönen rothen Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung.

Durch Vermischen der alkalischen Lösung mit Ferridcyankalium wird die rothe Farbe noch viel dunkler und intensiver. Durch Behandlung mit Essigsäure und Eisenfeilspänen erhält man aus dem Farbstoff eine weisse flockige Substanz, welche sich in Alkalien löst und von Säuren wieder ausgefällt wird. Ihre alkalische Lösung färbt sich an der Luft allmälig roth; auf Zusatz von Ferridcyankalium tritt die Rothfärbung wieder ein.

Nach dieser Methode erhält man ca. 16 bis 17 % Ausbeute von der angewendeten Menge des Phenol.

Um den Farbstoff rein zu erhalten, wird derselbe, wie schon vorerwähnt, in heisses Wasser gegossen, es scheidet sich dann sofort ein prächtig cantharidenartig grün glänzendes Harz ab, während die Flüssigkeit sich gelbroth färbt. Man kocht unter Erneuerung des verdampfenden Wassers, bis der Geruch nach Phenol völlig verschwunden ist und lässt erkalten; es scheidet sich dabei noch eine ziemlich erhebliche Menge des Corallins in prächtig orangerothen Flocken aus. Die ganze Masse wird nun durch Filtriren mit der Luftpumpe von der Flüssigkeit befreit und mit kaltem Wasser gewaschen, bis zum Verschwinden der sauren Reaktion. Der so erhaltene rohe Farbstoff wird mit überschüssiger gebrannter Magnesia zusammengerieben, die Masse wiederholt mit Wasser ausgekocht (bis keine intensiv rothe Lösung mehr entsteht), filtrirt und das Filtrat mit gepulvertem Salmiak versetzt. Unter gelinder Ammoniakentwickelung scheidet sich ein prachtvoll carminrother Niederschlag ab, der wechselnde Mengen von Magnesia enthält. Er wird auf einem Filter gesammelt, vermittelst der Wasserluftpumpe von der Flüssigkeit befreit und mit geringen Mengen einer concentrirten Lösung von Salmiak in Wasser gewaschen. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens erhält man den Magnesianiederschlag rein. Als Kriterium für die Reinheit dient die Reaktion mit Ferridcyankalium (eine alkalische Lösung des rohen Corallins färbt sich auf Zusatz von Ferridcyankalium dunkler, während bei dem reinen Präparat eine dunklere Färbung nicht eintritt). Zersetzt man die so erhaltene reine Magnesiaverbindung mit Salzsäure, so nimmt das sich ausscheidende Corallin bereits, wenn auch undeutliche

Krystallisation an. Aus Eisessig umkrystallisirt bildet es prächtige, roth durchscheinende dunkelgrün reflectirende rhombische Prismen, die bei 156° C. schmelzen und nach der Formel $C_{40}H_{38}O_{11}$ zusammengesetzt sind.

Dale und Schorlemmer haben ein Aurin (Rosolsäure) untersucht, welches in der Art bereitet wurde, dass 8 Ko. krystallisirte bei 35° C. schmelzende Phenylsäure mit 3 Ko. 200 Gramm 66° Schwefelsäure in einem Steingutgefässe kalt gemischt worden sind. Sechs Stunden später wurden 4 Ko. 800 Gramm Oxalsäure zugesetzt und nun die Mischung so rasch wie nur thunlich auf 110° C. erhitzt und bei dieser Temperatur bis zur Beendigung der Reaktion belassen. Nach 24 Stunden erscheint das Produkt syrupdick; man giesst dasselbe in einen mit kochendem Wasser gefüllten emaillirten Kessel und lässt dasselbe unter stetem Umrühren längere Zeit kochen. Das Aurin setzt sich ab, die obenstehende Flüssigkeit wird abgegossen und das Auskochen noch mehrmals wiederholt, und zwar so lange, bis die Flüssigkeit eine rothe Farbe angenommen hat.

Die Ausbeute an Produkt nach dieser Methode ist eine ausgiebigere, wenn man die Mischung auf 120°, höchstens jedoch auf 130° erwärmt.

Das Handelsprodukt ist unbedingt ein Gemisch verschiedener Körper, da man zu dessen Darstellung nicht chemisch reines Phenol verwendet; dieses letztere enthält aber stets eine, wenn auch geringe Menge von Kresol, und es erscheint nicht unwahrscheinlich, dass das letztere an der Reaktion Theil nimmt und die Bildung des Farbstoffes nach der Gleichung:

$$2C_6H_6O + C_7H_8O + 2CO = C_{21}H_{16}O_3 + 2H_2O$$

vor sich geht.

Dale und Schorlemmer benutzten zur Reindarstellung des Aurins die Eigenschaft dieser Verbindung, mit Ammoniak eine in Weingeist schwer lösliche Verbindung einzugehen, während die anderen Körper, welche im Rohprodukt enthalten sind, sich leicht im ammoniakalischen Wasser lösen. Diese Trennung gelingt jedoch nur dann, wenn man ein an Farbstoff reiches Material verarbeitet. Man löst es in heissem

Weingeist auf, setzt zu der kalt gesättigten Lösung concentrirtes wässeriges, besser jedoch weingeistiges Ammoniak und wäscht den Niederschlag mit kaltem Weingeist.

Nach dem Trocknen bildet die Ammoniakverbindung eine dunkelrothe, blauschimmernde, krystallinische Masse, aus welcher an der Luft der Ammoniak allmälig vollständig verdunstet. Schneller kommt man natürlich zum Ziele, wenn man die Verbindung mit verdünnter Essigsäure oder Salzsäure auskocht. Man erhält das Aurin als ein braunrothes, grün schillerndes krystallinisches Pulver, welches zur ferneren Reinigung wiederholt aus Essigsäure umkrystallisirt werden muss. Es scheidet sich dann zuerst gewöhnlich in kleinen dunkelrothen Nadeln mit blauem Flächenschimmer ab, die bei weiterem Umkrystallisiren sich in grössere Nadeln verwandeln, welche die Farbe des Chromtrioxyds und lebhaften Diamantglanz besitzen; oder man erhält es in mehr oder weniger dunkelrothen Krystallen mit stahlblauem oder grünlichblauem Schimmer. Die schönsten und grössten Krystalle erhält man beim freiwilligen Verdunsten einer mit Essigsäure versetzten alkoholischen Lösung. Die Krystalle halten hartnäckig Essigsäure zurück.

Aus heisser concentrirter Salzsäure krystallisirt das Aurin in haarförmigen, hellrothen Nadeln, welche ebenfalls hartnäckig Salzsäure zurückhalten; und selbst wenn man eine Auflösung von Aurin in schwacher Natronlauge mit verdünnter Salzsäure ausfällt, erhält man ein Präparat, aus dem Wasser nicht alle Salzsäure auswäscht.

Bei der freiwilligen Verdunstung einer weingeistigen Lösung krystallisirt das Aurin in undeutlich ausgebildeten mattrothen Nadeln mit grünem Flächenglanz.

Das wiederholt aus Essigsäure oder Alkohol umkrystallisirte Aurin schmilzt selbst noch nicht bei 220° C.; die Krystalle färben sich dunkler, nehmen aber beim Erkalten das ursprüngliche Ansehen wieder an, ohne die geringste Veränderung zu zeigen. Noch stärker erhitzt, schmilzt es, wobei der Geruch von Phenol auftritt, und erstarrt wieder zu einer amorphen, grünmetallischglänzenden Masse. In Alkalien löst es sich

mit fuchsinrother Farbe; Säuren fällen es aus dieser Lösung als krystallinisches Pulver.

Aus den Untersuchungen von Dale und Schorlemmer geht hervor, dass der Kolbe-Schmitt'sche Farbstoff, vielleicht in Folge des höheren Temperaturgrades, der zu dessen Herstellung benutzt wird, ein von Aurin verschiedener Farbstoff ist. Denn während das Kolbe-Schmitt'sche Corallin schon bis 156° schmilzt, seine Krystalle Combinationen rhombischer Prismen sind, an denen manchmal ein Doma auftritt, schmilzt das Aurin noch nicht bei 220° C. und bildet Combinationen einer rhombischen Pyramide mit einem Doma, deren Achsenverhältnisse ganz verschieden von denen des Corallins sind.

Dale und Schorlemmer geben ihrem Aurin die Formel $C_{20}H_{14}O_3$, welche sich für den Kolbe-Schmitt'schen Farbstoff $C_{40}H_{38}O_{11}$ in eine gewisse Uebereinstimmung bringen lässt, es ist nämlich:

$$2(C_{20}H_{14}O_3) + 5H_2O = C_{40}H_{38}O_{11}.$$

Oscar Hausamman hat ebenfalls eine vergleichende Untersuchung der beiden Farbstoffe Rosolsäure und Aurin ausgeführt, welche die Unterscheidung der genannten Farbstoffe erleichtern soll. Werden 2 Theile trockene Oxalsäure mit 3 Theilen Phenol und 2 Theilen Schwefelsäure auf 140 bis 150° C. erhitzt, so bräunt sich die Masse allmälig unter Aufblähen, nach einiger Zeit hört die Gasentwickelung auf (herrührend von der Zersetzung der Oxalsäure zu Kohlensäure und zu Kohlenoxydgas); die Einwirkung ist beendigt, und man giesst die Reaktionsmasse in warmes Wasser und erhitzt bis zum Kochen. Die harzartig aussehende braune Masse wird nun so lange mit heissem Wasser gewaschen, als dieses trübe abläuft; das Produkt braucht dann bloss nur noch getrocknet zu werden und die Rosolsäure, Aurin, ist fertig. Das Aurin hat nun folgende Eigenschaften: Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit deutlich gelblicher Farbe, die auf Säurezusatz ins rein Gelbe übergeht, ebenso in Essigsäure. In Alkalien und alkalischen Carbonaten löst es sich mit tief rothbrauner Farbe. Wasser schlägt es aus alkoholischer Lösung

als schöne gelbe Flocken. Aus Alkohol krystallisirt besitzen die erhaltenen kleinen Krystalle den metallisch grünen Reflex, ähnlich wie beim Fuchsin, nur bedeutend schwächer. In Alkalien oder deren Carbonaten gelöstes Aurin fällt auf Säurezusatz schmutzig gelborange aus.

Caro und Wanklyn, später Caro allein, dann mit C. Gräbe in Verbindung haben ebenfalls umfassende Arbeiten über Rosolsäure (Aurin, Corallin) angestellt. Die zuerst genannten Chemiker fanden, dass durch Kochen von Diazorosanilin, welches sie durch Behandeln einer sauren Rosanilinsalzlösung mit salpetrigsaurem Kali darstellten, mit Salzsäure und Wasser unter Entwickelung grosser Mengen Stickstoff, ein Körper entsteht, der in allen wesentlichen Eigenschaften mit dem von Kolbe und Schmitt dargestellten Farbstoffe übereinstimmt. Nur das Dunklerwerden der alkalischen Lösung auf Zusatz von Ferridcyankalium beobachteten Caro und Wanklyn nicht, sie erklären das daraus, dass Kolbe-Schmitt's Farbstoff neben Corallin auch noch Leukocorallin (das aus Corallin durch Behandlung mit Essigsäure und Eisenfeilspänen entstehende weisse Reduktionsprodukt) enthalte, welches durch Ferridcyankalium zu Corallin oxydirt werde.

Die Schwierigkeiten, nach dieser Methode grössere Mengen von Rosolsäure darzustellen, veranlassen C. Gräbe und H. Caro eine Darstellungsweise zu ermitteln, welche grössere Mengen derselben aus käuflichen Rosanilinsalzen mit Umgehung der Reindarstellung der Diazoverbindung zu erzeugen gestattet.

Nach vielen Versuchen blieben Gräbe und Caro bei folgender Darstellungsweise der Rosolsäure stehen. Dieselbe beruht einerseits darauf, sehr verdünnte Rosanilinlösungen mit Vermeidung eines jeden Ueberschusses von salpetriger Säure zu diazotiren, andererseits auf der Beobachtung, dass nur die Rosolsäure und nicht deren Verunreinigungen sich mit schwefligsauren Alkalien zu löslichen und ungefärbten Verbindungen vereinigen.

C. Gräbe und H. Caro verfahren in folgender Weise: 500 Gramm Rosanilin (oder die entsprechende Menge eines Rosanilinsatzes) in einem Gemenge von 1500 Kubikcentimeter

concentrirter Salzsäure und 1500 Kubikcentimeter Wasser gelöst und die entstandene braungelbe Lösung nach dem Filtriren mit ungefähr 150 Liter kaltem Wasser verdünnt. Unter stetem Umrühren wird sodann langsam eine verdünnte Lösung von salpetrigsaurem Natron oder Kali hinzugesetzt, bis das Rosanilin nahezu, aber nicht völlig verschwunden ist. Um dieses zu konstatiren, wird von Zeit zu Zeit eine Probe des Gemenges auf Filtrirpapier gebracht, und die äusserste Zone des sich ausbreitenden Tropfens beobachtet. So lange noch Rosanilin vorhanden, tritt eine rothe Umrandung auf; man fährt mit dem Zusatz der salpetrigen Säure fort, bis diese Reaktion nur noch sehr schwach, aber immerhin deutlich auftritt. Dann wird die Flüssigkeit allmälig zum Sieden erhitzt und nach Beendigung der bald eintretenden stürmischen Stickgasentwickelung schnell filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich dann eine ziemlich reine Rosolsäure in prächtig glänzenden, braungrünen Krystallen aus. Zur Reinigung werden dieselben in Aetznatron gelöst und die Lösung mit schwefliger Säure übersättigt. Bald entfärbt sich die intensiv rothe Farbstofflösung, die Verunreinigungen scheiden sich als dunkelbraune Flocken aus, und aus dem nahezu farblosen Filtrat lässt sich durch Zusatz einer Mineralsäure und nachheriges gelindes Erwärmen die Rosolsäure im Zustande grosser Reinheit abscheiden. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens erzielt man völlig farblose Lösungen von saurem, schwefligsaurem Natron und Rosolsäure. Immer sehr hartnäckig anhaftende Beimengungen anorganischer Salze beseitigt man schliesslich am besten durch Auflösen im Alkohol und Fällen mit heissem Wasser. Die reine Rosolsäure lässt sich am besten aus verdünntem Alkohol oder durch Versetzen einer heiss gesättigten alkoholischen Lösung mit kochendem Wasser krystallisirt erhalten. Sie bildet in ersterem Falle beim langsamen Krystallisiren rubinrothe Krystalle, während sie sich in letzterem in metallischglänzenden, grünlichen Blättchen ausscheidet. Sie löst sich sehr leicht im heissen Alkohol, etwas weniger in kaltem Alkohol, und ist auch im Eisessig und Aether ziemlich gut, dagegen im Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Wasser

löst sie kaum, Säuren etwas reichlicher. Ihre Lösungen besitzen eine gelblichrothe Farbe. In Alkalien löst sie sich mit rother Farbe, welche in ganz dünnen Schichten einen bläulich röthlichen, in dicken einen gelbrothen Ton hat. Beim Erhitzen schmilzt die Rosolsäure selbst bei 270° C. nicht. Bei noch stärkerem Erhitzen schmilzt die Rosolsäure zu einer voluminösen Kohle, und tritt Phenol und Wasser auf. Die Rosolsäure besitzt den Charakter einer sehr schwachen Säure, es lassen sich desshalb nur sehr schwierig gut charakterisirte Salze darstellen. Leitet man in die alkalische Lösung Ammoniak, so scheidet sich das Ammoniaksalz in Form von stahlblauen Nadeln aus. Dasselbe ist im Alkohol schwer löslich, löst sich leicht im Wasser auf, und verliert beim Liegen an der Luft, sowie beim Auswaschen nach und nach das Ammoniak. Ebenso verhalten sich die Barium- und Bleilacke. Reducirende Substanzen verwandeln leicht die Rosolsäure in Hydrorosolsäure. Eine Auflösung von Rosolsäure mit Natronlauge wird beim Erwärmen mit Zinkstaub leicht entfärbt, ebenso wirkt Natriumamalgam. Schweflige Säure dagegen bewirkt diese Reduktion selbst bei 200° C. nicht. In Cyankalium löst sich die Rosolsäure beim Erwärmen auf und aus der farblos gewordenen Lösung fällen Säuren die Hydrorosolsäure. Von sauren, schwefligsauren Alkalien wird die reine Rosolsäure vollständig farblos gelöst, und kann man dieses Verhalten benutzen, um die Rosolsäure auf ihre Reinheit zu prüfen. Am besten prüft man die Rosolsäure in der Art, dass man sie in etwas Alkohol löst und dann eine wässerige Lösung von Natriumbisulfat hinzufügt. Wird die Lösung ganz farblos und tritt keine Ausscheidung einer harzigen Substanz ein, so ist die Rosolsäure rein.

Das nach dem vorstehenden Verfahren dargestellte Corallin ist verschieden von dem, nach Kolbe-Schmitt'scher Methode aus Oxalsäure, Schwefelsäure und Phenol dargestellten Farbstoff, und wenn letzteres mit dem Namen Corallin belegt wird, könnte man das aus Rosanilin erhaltene Pseudocorallin nennen. Seine empyrische Formel ist $C_{26}H_{20}O_{10}$. —

Werden 2 Theile Aurin mit 1 Theile Aetzammoniak von

0,910 spec. Gewichts unter Druck auf 125° bis 140° erhitzt, während mehrerer Stunden in einem Autoclaven, so bildet sich ein schöner hochrother Farbstoff, der mittelst Schwefel- oder Salzsäure aus der in Wasser gelösten Reaktionsmasse ausgefällt wird. Er trägt den Namen Corallin, Aurin, rothes Corallin, Paeonin. Theoretisch kann man dieses Corallin als das Amid der Rosolsäure ansehen, es wäre dann Rosolaminsäure. Dieses so erhaltene Corallin hat durchaus keine Aehnlichkeit mehr mit dem oben beschriebenen gelben Farbstoffe, dem Aurin, oder mit einer zur Trockne eingedampften ammoniakalischen Aurinlösung. Das Corallin ist in Wasser unlöslich, in Alkohol löst es sich mit schöner tiefrother Farbe auf, ebenso in Essigsäure. Wasser schlägt es aus alkoholischer Lösung als prachtvolle hochrothe Flocken nieder, die getrocknet ein rothes Pulver geben. Starke Mineralsäuren verändern bei nicht allzu grossem Zusatz die Farbe der alkoholischen Lösung nicht. Auch in Alkalien und den Alkali-Carbonaten ist das Corallin leicht löslich; Säuren schlagen es aber als schmutzig rothbraune Flocken, während Aurin schmutzig gelb ausfällt. Abgesehen von dem constitutionellen Charakter dieser Stoffe, zeigt das eben Gesagte einen Weg zur Unterscheidung beider. Bevor derselbe jedoch weiter zu verfolgen ist, sollen diese zwei Körper etwas näher ins Auge gefasst werden. Das Aurin ist eine schwache Säure, weshalb es sich in Carbonaten löst, ohne denselben ihren kohlensauren Charakter zu rauben. Auch scheint es durch Auflösen in Alkalien durchaus keine Rosolate zu bilden, sondern das Alkali dient einfach als Lösungsmittel. Wird eine ammoniakalische Lösung eingedampft, so scheiden sich keine Krystalle von rosolsaurem Ammoniak ab, sondern man erhält diese Verbindung erst bei längerem Stehenlassen einer Lösung von Aurin in alkoholischem Ammoniak. Ueberdiess löst das Ammoniak das Aurin in beliebiger Menge. Merkwürdig ist, dass das Aurin auf Säurezusatz aus alkalischen Lösungen schmutzig ausfällt. Mit Natronkalk destillirt, liefert das Aurin Phenol.

Das Corallin verhält sich gegen die Lösungsmittel ganz analog dem Aurin. Während das Aurin gelborange ausgefällt

wird, schlägt sich Corallin immer schön roth — rothbraun nieder. Mit Natronkalk destillirt, liefert auch das Corallin selbstverständlich Phenol, nachdem vorher bedeutende Mengen Ammoniak übergingen. Noch einen wesentlichen Unterschied zeigen die alkalischen Lösungen: die des Aurins ist an der Luft beständig, während die des Corallins sich ziemlich rasch bräunen.

Um nun auf die Lacke dieser Farben zu kommen, durch die Verbindungen derselben mit den Metallsalzen, so lässt sich hier nur allgemein sagen, dass die Corallinlacke durchgehends eine dunklere Nüance besitzen als die Aurinlacke. Es zeigt sich in diesen Lacken, die alle basische Lacke sind, eine so grosse Mannichfaltigkeit in Farbe und Ton, dass es kaum möglich ist, eine vergleichende Tabelle aufzustellen zwischen Aurin- und Corallinlacken. Sollte man daher diese beiden Farben mittelst der Darstellung ihrer Lacke unterscheiden, so würde man zu keinem scharfen Resultate gelangen, man müsste denn unter absolut gleichen Bedingungen arbeiten, was aber dadurch sehr erschwert würde, da diese Stoffe sehr häufig in wasserlöslichem Zustande in den Handel kommen und verschiedene Sorten Aurins sollen verschieden nüancirte Lacke geben. Am leichtesten sind die Zinnchlorürlacke zu unterscheiden; der des Aurin ist gelborange, der des Corallin roth. Die Wasserlöslichkeit dieser Farben wird einfach dadurch erzielt, dass man sie in Alkalien oder ihren Carbonaten, die durchaus nicht rein sein müssen, auflöst und die Lösung zur Trockne verdampft. So fand Hausamann in einer Sorte von sogenanntem Corallin, soluble à l'eau (es war Aurin) bei dessen Verbrennung in 26 % Rückstand 19 % Alkali als Soda berechnet, neben einer bedeutenden Menge Natriumsulphat. Leider lassen sich diese Lacke zu Oelfarben nicht verwenden; mit starken Lösungen von Gummi, Gelatine oder Albumin könnten sie sich allenfalls zum Färben von Tapeten, bunten Papieren, Spielwaaren u. s. w. eignen. Es würde somit aus dem Gesehenen ersichtlich sein, dass, um Aurin von Corallin unterscheiden zu können, man folgendermaassen verfahre: Man löst das Produkt, wenn es wasserlöslich ist, in Wasser auf, präcipitirt mit Säure,

filtrirt vom Niederschlage ab, wäscht diesen, löst ihn in Alkohol; fällt er auf Wasserzusatz gelb aus, so ist die Farbe eine Aurinfarbe, schlagen sich rothe Flocken nieder, so hat man Corallin vor sich. Wenn der Farbstoff alkohollöslich ist, so versetzt man die alkoholische Lösung direkt mit Wasser. Dazu kann man auch das Präcipitat, nachdem es gut gewaschen und getrocknet ist, mit etwas concentrirter Natronlauge (die aber von Ammoniak frei sein muss) kochen, die entweichenden Gase in Wasser oder Salzsäure auffangen. In dieser Flüssigkeit lässt sich Ammoniak sehr leicht durch das Nessler'sche Reagens (alkalinische Kaliumquecksilberjodidlösung) nachweisen.

Commaille, welcher ebenfalls sich mit Arbeiten über Corallin beschäftigte, zieht folgende Schlüsse*):

1) Man erhält das Corallin bei Temperaturen, welche von 115 bis 150° C. variiren können. Im letzteren Falle ist die Ausbeute beträchtlicher und die Operation eine raschere.
2) Die Menge der anzuwendenden Oxalsäure wird überall zu hoch angegeben.
3) Das Corallin bildet keine bestimmten Metallsalze, sondern nur farbige Lacke.
4) Das gelbe Corallin ist keine Säure; der Name Rosolsäure, den man ihm gegeben, ist unpassend.
5) Das rothe Corallin ist kein Amid des gelben Corallin, da es keinen Stickstoff enthält.

Die Rosolsäure wird sehr oft entweder allein oder mit Fuchsin in Verbindung verwendet und haben P. Guyot und R. Bidaux Versuche über die Auffindung der Rosolsäure neben Fuchsin angestellt. Die Rosolsäure unterscheidet sich in Bezug auf ihre Farbenreaktion von dem Fuchsin wesentlich dadurch, dass sie nicht wie dieses auf Zusatz von Ammoniak entfärbt, sondern dadurch charakteristisch rosenroth gefärbt wird. Versetzt man z. B. einen mit Rosolsäure gefärbten Wein ohne Weiteres mit Säure, so nimmt er eine gelbliche Färbung an. Durch Erhitzen des Weines mit Schiessbaum-

*) Commaille, Compt. rend. LXXVII. p. 678.

wolle wird die Rosolsäure durch letzteres fixirt, welche nach dem Waschen und Trocknen durch Ammoniak eine schöne rosenrothe Färbung annimmt. Ferner ist zu beachten, dass eine alkalische Rosolsäurelösung beim Schütteln mit Aether an letzteren gar nichts abgiebt, oder der Aether bleibt vollständig klar und ungefärbt, auch nach Zusatz von Essigsäure. Wird dagegen eine durch Säuren gelb gefärbte Rosolsäurelösung mit Aether geschüttelt und dieser decantirt, so erscheint er gelblich gefärbt und wird auf Zusatz eines Alkalis rosenroth. Mischt man eine Fuchsinlösung mit Essigsäure, so ändert sich die rothe Farbe nicht; Aether damit geschüttelt wird violetroth; decantirt man ihn und behandelt mit Ammoniak, so erhält man zwei Schichten, eine untere farblose und eine obere ätherische von Fuchsin. Ueberschüssiges Ammoniak zerstört den Farbstoff vollständig und macht beide Schichten farblos. Wird eine Rosolsäurelösung in gleicher Weise behandelt, so erhält man nach dem Schütteln mit Ammoniak eine untere wässerige Schicht von rosarother Färbung und eine obere ätherische vollkommen farblose Schicht. Rosolsäure wird also in ammoniakalischer Lösung von der ätherischen Schicht mit Rosafärbung aufgenommen. Hiernach erhält man folgendes Reaktionsschema:

Schiessbaumwolle oder Pyropapier	1) Ammoniak	Entfärbung	Fuchsin
		Rosafärbung	Rosolsäure
	2) Essigsäure	Rosafärbung	Fuchsin
		Entfärbung	Rosolsäure.
Aether und ammoniakalische Lösung	1) Ammoniak	Keine Veränderung mit beiden Farbstoffen	
	2) Essigsäure	Rosafärbung	Fuchsin
		Keine Veränderung	Rosolsäure.
Aether und essigsaure Lösung	1) Ammoniak	Aether, zuerst rosa gefärbt, dann sich entfärbend	Fuchsin
		Rosafärbung der wässerigen Schicht	Rosolsäure
	2) Essigsäure	Aether, rosa gefärbt	Fuchsin
		Keine Veränderung	Rosolsäure.

Mit Hülfe dieser Reaktionen kann man auch beide Farbstoffe aus ein und derselben Lösung abscheiden. Man bringt

die zu untersuchenden Flüssigkeiten in einen Kolben, setzt Ammoniak hinzu, schüttelt mit Aether und decantirt. Auf Zusatz von Essigsäure färbt sich der Aether. Dieser Versuch kann mit Schiessbaumwolle controllirt werden; denn wenn man letztere in den decantirten Aether taucht, verwandelt sie sich in eine rosagefärbte gelatinöse Substanz, mit der man die Reactionen des Fuchsins erhalten kann. Was die wässerige Lösung betrifft, so dient sie als Gegenprobe. Das Ammoniak wird im Wasserbade verjagt, darauf fügt man Essigsäure hinzu, welche die charakteristische Gelbfärbung der Rosolsäure hervorbringt, worauf durch Zusatz von Ammoniak die Rosafärbung wieder auftritt. Man kann aber auch zur Trennung der beiden Farbstoffe von einer essigsauren Lösung derselben ausgehen. Schüttelt man diese mit Aether, so nimmt letzterer beide Farbstoffe auf: er enthält gelbliche Rosolsäure und rosarothes Fuchsin. Decantirt man ihn von der wässerigen Flüssigkeit, so giebt er mit Ammoniak eine sehr charakteristische Reaktion. Die fuchsinrothe Färbung des Aethers verschwindet und die Rosolsäure geht in die wässerige ammoniakalische Schicht über, so dass dann der Aether farblos und die ammoniakalische Flüssigkeit rosaroth gefärbt erscheint. Dieses Verfahren ist noch einfacher als das vorhergehende, indem es nur zwei einfache Arbeiten erheischt.

Das Corallin wird seit einer Zeit wieder ziemlich lebhaft in der Färberei wie auch im Zeugdruck verwendet. Ursprünglich wurde dem Corallin grosse Aechtheit zugeschrieben, später jedoch wieder dasselbe ganz vernachlässigt. Zuerst nahm die Tapetenfabrikation das Corallin wieder auf und schon 1868 erzeugte R. Knosp ein Corallinpräparat für den Tapetendruck, und heute noch sehen wir das Corallin im Tapetendruck vielfach angewendet. Allmälig hat denn auch die Färberei und der Zeugdruck sich des Corallin wieder bemächtigt. Während man für die Befestigung des Corallin ursprünglich eine Beizung mit Gemisch von Zinnchlorid und Zinkvitriol anwendete, später aber zinnsaures Natron benutzte, sodann dieses in Verbindung mit Zinkvitriol, ferner mit Wasserglas die Befestigung versuchte, endlich mit Natronlauge,

also immer von dem Gesichtspunkte aus verfuhr, die Säuren dem Corallin ferne zu halten, hat man allerdings bis heute noch kein richtiges Mittel gefunden, welches den Gebrauch des Corallin zum Färben bei Erzielung möglichst haltbarer Farben gestattete.

Schröder hat eine Vorschrift gegeben, welche ziemlich gute Resultate für die Färberei mit Corallin auf Wolle und Seide gegeben. Zu diesem Zwecke löst man das Corallin im Alkohol auf, setzt hierauf sofort etwas Natron zu und giesst die alkalische Flüssigkeit in eine grosse Menge Wasser. Durch einen schwachen Zusatz von Weinsäure wird der Farbstoff in Freiheit gesetzt, ohne indessen gefällt zu werden, und in einem solchen Bad kann man selbst in der Kälte Wolle und Seide ausfärben.

Für Seidendruck wird im Elsass folgende Vorschrift zum Corallindruck auf Möbelstoffen aus Bourettegarn benutzt. Es werden 2 Ko. Corallin in Natronlauge von 10° B. aufgelöst und diese Lösung mit Wasser vermischt. Nun erhitzt man und fügt Zinnchloridlösung von 40° B. zu, erhitzt wieder und filtrirt. Den erhaltenen halbdicken Lack vermischt man zu 10 Liter mit 100 Gramm Magnesia und 260 Gramm Oxalsäure, ferner mit 2 Ko. Gummipulver und verrührt diese Ingredienzien gut mit einander, erhitzt nochmals und seiht durch. Nach dem Aufdruck dämpft man nach 10 Stunden etwa 30 bis 40 Minuten lang.

Was die Verwendung des Corallins im Wolldruck anbelangt, so liegt der Grund, warum dasselbe noch wenig zu diesem Zwecke verwendet wird, hauptsächlich darin, dass die rothe Farbe desselben durch die Einwirkung organischer und anorganischer Säuren sehr leicht in Gelb umgewandelt wird. Nun zeigen die meisten Gummi- und Dextrinsorten, welche dem Corallin als Verdickungsmittel dienen müssen, eine mehr oder weniger starke saure Reaktion; ferner hält die gebleichte Wolle immer einen kleinen Theil Säure von den Bleichoperationen zurück; besonders ist aber in vielen Wollfarben, welche neben Ponceauroth gedruckt werden, eine beträchtliche Menge von Säuren vorhanden, deren Wirkung bei

vielfarbigen Mustern sich durch die Verdickungsmittel nicht vollkommen lokalisiren lässt, sondern in Folge der Capillarität auch in der nächsten Umgebung sich geltend macht. Hauptsächlich gefährlich für das Corallinroth sind aber die flüchtigen Säuren Essigsäure, Salzsäure, Salpetersäure, welche beim Dämpfen aus vielen Wollfarben frei werden und dasselbe in ein fahles Gelb verwandeln. Um diesen Uebelständen abzuhelfen, hat man als Conservirungsmittel für das Corallinroth einen Zusatz von Natronlauge zur Farbe vorgeschlagen; doch abgesehen davon, dass dieses starke Alkali die Nüance des Roth verdunkelt, ist es auch aus bekannten Gründen für Wolle wenig praktikabel. Kielmeyer hat dagegen mit Vortheil zu diesem Zwecke die gebrannte Magnesia angewendet, sowohl bei wasserlöslichem als bei spritlöslichem Corallin, und ist die resultirende Farbe ein sattes Türkischroth, welches jahrelang sein Leben und Feuer beibehält. Dabei ist dieses Roth um etwa 30 % billiger als Cochenilleroth und hat vor diesem noch den Vorzug, dass es beim Waschen in Wasser mit viel kohlensaurem Kali nicht in's Blaue spielt. Auch erleidet die Anwendung der Farbe nur die Beschränkung, dass sie nicht in Cachemirpartien disponirt wird, wo sie von allen Seiten mit starksauren Farben umgeben ist, welche die Wirkung der Magnesia überwältigen. Ohne alle Gefahr lässt sie sich in grösseren Partien zu Leisten und Spiegeln verwenden, wo gerade die Preisdifferenz, gegenüber dem Cochenilleroth, sich am meisten geltend macht. Kielmayer hat nach folgender Vorschrift gearbeitet: 80 Gramm Corallin, $^1/_{16}$ Liter Glycerin, $^1/_4$ Liter Wasser heiss gelöst; 140 Gramm gebrannte Magnesia mit $^1/_4$ Liter Wasser vorsichtig angerührt, zu Obigem zugesetzt und das Ganze verdickt mit $^3/_4$ Liter Gummiwasser (500 Gramm per Liter) gedruckt, gedämpft und gewaschen wie gewöhnlich. —

Das Corallin lässt sich auch auf Baumwolle als schönes Roth für Dampfartikel zum Waschen benutzen, indem man die Lösung desselben, ebenfalls unter Zusatz von Magnesia, mit Stärke und Ei-Albumin verdickt, aufdruckt. Zu beachten ist hier, dass die Farbe nicht zu alt werden darf, weil mit

der Zeit die Magnesia und das Albumin eine unlösliche Verbindung mit einander eingehen und so die Farbe hart und brecklig machen. Neuerdings setzt man der Auflösung des Corallin Magnesia und Zinkoxyd zu und verdickt mit Albumin oder mit Glycerin und Gummiwasser.

Für den Aufdruck auf Cattun verfuhr man früher so, dass man das Corallin nur mit Caseïnlösung verdickte. Man löste 100 Gramm Corallin in 400 Gramm Alkohol und vermischte sie mit 2 Ko. 250 Gramm Caseïnlösung (von 100 Gramm Caseïn auf 300 Gramm Wasser und 20 Gramm Salmiakgeist). Später vermischte man diesen Ansatz mit Zinkoxyd. Nach einem anderen Verfahren mischt man zunächst die alkoholische Lösung des Corallin innig mit Zinkoxyd und verdickt nachher mit Albumin. Statt des Zinkoxyd wurde auch feingepulverter kohlensaurer Kalk verwendet. Die Benutzung der Natronlauge für den Druckansatz für Baumwolle allein findet nicht mehr statt, weil diese Druckfarben wenig haltbar gewesen sind.

C. Puscher verwendet zum Auflösen von Corallin das immer alkalische Wasserglas. Je nachdem man mehr oder weniger Corallin in einer siedendheissen Lösung von 1 Theil syrupdickem Wasserglas mit 4 Theilen Wasser verdünnt, auflöst, erhält man Lösungen, welche Anstriche vom schönsten Rosa bis zum herrlichsten Carminroth geben. Besonders zu empfehlen sind dieselben für helle, wenig Gerbsäure haltende Hölzer, wie Föhren, Tannen, Erlen, Linden, Weiden, die nachher ohne Einbusse der Farbe lackirt und polirt werden können; ferner für Tapeten, Papier und andere Stoffe, zum Illuminiren von Bildern u. dgl. m. Sie sind daher von Interesse für Spielwaaren- und Korbmacher, für Papier- und Tapetenfabrikanten, Bleistift- und Blumenfabrikanten etc. Berücksichtigt muss jedoch werden, dass diese Lösungen sich nur für 1 bis 2 Tage brauchbar erhalten, da nach dieser Zeit eine Ausscheidung der Kieselsäure aus dem Wasserglase stattfindet, die Lösung gelatinirt und die Farbe dadurch ihr Feuer und Bindemittel verliert. Auch mit dem wasserlöslichen Corallin lassen sich mit verdünnter Wasserglaslösung ebenso schöne

und viel concentrirtere prachtvoll rothe Lösungen darstellen, die nach längerem Stehen in verschlossenen Gefässen keine Kieselerde abscheiden und daher auch als rothe Tinte verwendet werden können. —

Ein anderes Derivat des Aurins ist das Azurin oder Azulin, ein blauer Farbstoff, welcher sich beim Erhitzen von 5 Theilen Aurin mit 6 bis 8 Theilen Anilin, bildet, nachdem die Mischung einige Stunden lang bei 180° C. erhitzt worden ist. Man reinigt den Farbstoff erst mit heissem Petroleum, dann durch Waschen mit alkalischen Lösungen, denen man verdünnte Säuren folgen lässt, um schliesslich den Rest in Alkohol zu lösen und mittelst Wasser, in dem etwas Alkali gelöst ist, auszufällen.

Das Naphtylamin, Toluidin, Cumidin mit Aurin in Verbindung gebracht, verhalten sich in gleicher Weise, wie vorerwähnt. Der Beisatz einer geringen Menge Benzoësäure oder eines Acetates, besonders des Bleiacetates, unterstützen die Transformation des Corallin in Azulin; man erhält dadurch besonders schöne reine blaue Farben — Nachtblau — welche ihre Farbe selbst beim künstlichen Licht nicht ändern. Das Paeonin kann ebenfalls zur Darstellung des Azulins Verwendung finden, doch sind die mit demselben erzielten Farbentöne weniger schön.

Die Darstellung des Azulin war viele Jahre Fabriksgeheimniss, bis Chr. Lauth, im Verlaufe seiner Arbeiten über Theerfarbstoffe, die Bemerkung machte, dass durch Einwirkung von Anilin auf Rosolsäure neben einer grossen Menge Rosanilin ein blauer Farbstoff entstehe. Nach dessen Ansicht wäre das Azulin das Resultat einer Aktion auf das Rosanilin und wäre dasselbe identisch mit Bleu de Lyon.

Das Azulin bildet ein amorphes, metallisch glänzendes braunes, im Wasser unlösliches Pulver, welches sich im Alkohol und Aether mit rein dunkelblauer Farbe löst, der auf Zusatz von Schwefelsäure rothbraun wird. Durch Wasser wird das Azulin aus seinen Lösungen ausgefällt. — Im Wasser lösliches Azulin erhält man durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure.

Das Azulin findet meistens in der Seidenfärberei Verwendung. Das Färben mit diesem Körper ist viel schwieriger wie mit den Anilinfarbstoffen, weil bei der Ausführung 2 oder 3 verschiedene Processe eingeleitet werden müssen. Diese Schwierigkeit entspringt aus der Unlöslichkeit des Azulins im Wasser. Der Process besteht aus einer Behandlung der Seide in einer Lösung des Farbstoffes in Schwefelsäure. Wenn der Farbeton die genügende Tiefe erlangt hat, so wird das Bad bis zum Sieden erhitzt und mit der Behandlung des Stoffes noch fortgefahren. Nachher wird die Seide in rinnendem Wasser bis zur vollständigen Entfernung der Säure gespült und in einem Seifenbade behandelt, worauf man sie nochmals in einem Bade von verdünnter Schwefelsäure ausspült und hiermit den Färbeprocess beendigt.

Das Azulin ist zusammengesetzt nach der Formel $C_{12}H_{11}NO_2$, welche Formel abgeleitet ist aus nachstehender Gleichung:

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_7N} + \underset{\text{Phenylsäure}}{C_6H_6O} + O_3 = \underset{\text{Azulin}}{C_{12}H_{11}NO_2} + H_2O.$$

Nach Willm kann dasselbe als ein Ammoniakderivat angesehen werden, in welchem zwei Wasserstoffatome durch zwei Moleküle des Oxyphenyl ersetzt sind:

$$N\left\{\begin{array}{l}C_6H_5O\\C_6H_5O\\H\end{array}\right.$$

Doch bedürfen die Arbeiten Willm's noch weiterer Begründung.

Die Farbstoffe aus dem Naphtalin.

Das Naphtalin, welches in grosser Menge bei der trockenen Destillation der Steinkohlen sich bildet, wird in neuerer Zeit vielfach zur Herstellung von Farbstoffen benutzt, die durch Schönheit und Reinheit der Nüance den Anilinfarben sich an die Seite stellen und vielleicht letztere in einzelnen Fällen noch übertreffen. Das Studium der Naphtalinverbindungen ist in Hinsicht auf die Bereitung der Naphtalinfarben für den technischen Chemiker äusserst wichtig; denn es findet zwischen den Abkömmlingen des Benzols (den Phenylverbindungen) und denen des Naphtalins (den Naphtylverbindungen) eine grosse Analogie statt und zwar nicht nur in Bezug auf Zusammensetzung und Reaktionen, sondern auch hinsichtlich der physikalischen und chemischen Eigenschaften. Die Analogie in der Zusammensetzung der Phenyl- und Naphthylverbindungen ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

Phenylreihe.	Naphtylreihe.
Benzol oder Phenylwasserstoff	Naphtalin oder Naphtylwasserstoff
Nitrobenzol	Nitronaphtalin
Binitrobenzol	Binitronaphtalin
Anilin (Phenylamin) etc.	Naphtylamin etc.

Durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin und Alizarin bildet sich die Phtalsäure (Naphtalinsäure, Alizarinsäure) $C_{16}H_6O_8$, welche für das Verständniss der Metamorphosen der oben genannten Verbindungen insofern erwähnenswerth ist, als durch diese Säure die Naphtalinverbin-

dungen sich an die Körper der Phenylreihe anschliessen; die Phtalsäure spaltet sich nämlich bei der Destillation mit überschüssigem Baryt in Kohlensäure und Benzöl:

$$\left.\begin{array}{c}\text{Phtalsäure}\\ C_{16}H_6O_8\end{array}\right\}\text{giebt}\left\{\begin{array}{ll}\text{Kohlensäure} & 2C_2O_4\\ \text{und} & \\ \text{Benzol} & C_{12}H_6.\end{array}\right.$$

Die Methoden der Darstellung des Nitrobenzols und Anilins lassen sich auch auf das Nitronaphtalin und Naphtylamin anwenden. Die meisten derjenigen Agentien, die mit Anilinfarbstoffe bilden, geben auch mit dem Naphtylamin gefärbte Verbindungen.

Was die Darstellung des Naphtalins selbst anbelangt, so geht, wie bekannt, wenn die Temperatur des Retorteninhaltes auf 200° C. gestiegen, ein Destillat über, welches beim Abkühlen zu einer butterartigen, krystallinischen Masse erstarrt. Man lässt nun diesen Theil des Steinkohlentheeröles in geeigneten Gefässen 6 bis 8 Tage lang an einem kühlen Orte stehen, zapft den flüssigen Theil von den Krystallen ab und verwandelt letztere mittelst einer Keule in einem Trog in einen Brei, der zur Abscheidung des flüssigen Theiles in Spitzbeutel oder in eine Centrifugalmaschine gegeben wird; dann wird die Naphtalinmasse mittelst einer hydraulischen Presse anfangs gelinde und nachher stark ausgepresst und die abgepresste Masse in ein eisernes Mischgefäss gebracht, welches vermittelst einer Wärmeschlange durch Dampf erhitzt werden kann. Nachdem die Substanz geschmolzen ist, wird sie mit einigen Procenten Natronlauge gut gemischt. Die Natronlauge, welche viele Unreinigkeiten (Carbolsäure, Kreosot und Brandharze) aufgenommen hat, wird abgeblasen, alsdann noch zweimal diese Operation vorgenommen und mit heissem Wasser so lange nachgewaschen, bis keine Reaktion mehr stattfindet. Das flüssige Naphtalin wird nun mit einigen Procenten Schwefelsäure (von 45° B.) gut gemischt, die Säure abgelassen, das Naphtalin mit heissem Wasser zur Entfernung der Säure gewaschen und zuletzt mit starker Natronlauge innig gemischt und 2 bis 3 Stunden bei einer Temperatur von 100° C. sich selbst überlassen. Die so behandelte Naphtalinmasse giebt

man nun in eiserne Destillirblasen von ca. 1000 Ko. Inhalt und destillirt sie über freiem Feuer. Im Anfang erhält man geringe Mengen Wasser, mit Naphtalin gemischt. Ist jedoch die Temperatur im Kessel bis auf 210° C. gestiegen, so destillirt das Naphtalin continuirlich in starkem Strahl über und zwar geht die Destillation rasch von statten, so dass man in 20 Minuten bequem 50 Ko. reines Naphtalin erhalten kann. Die Condensation geschieht vermittelst Wasser von 80° C. und steht die geschlossene Vorlage, welche die ganze zu destillirende Menge fassen kann, in einem Wasserbade, welches mindestens auf 80° C. Temperatur gehalten wird. Ist die Temperatur im Kessel auf 230 bis 235° C. gestiegen, so wird die Destillation fraktionirt, weil sonst ein mit vielen öligen Theilen vermischtes gelbes und schmieriges Produkt erhalten wird. Man wechselt die Vorlage und destillirt zur Trockne ab. Dieses letzte Produkt kommt wieder mit zu jedem Pressgut. Auf diese Weise können, das Pressen mit gerechnet, 1000 bis 1200 Ko. in 24 Stunden bequem gereinigt werden. Das flüssige gereinigte Destillat lässt man in konische Cylinder von Glas, Metall oder angefeuchtetem Holz fliessen, worin es sehr bald erstarrt und durch ein starkes Zusammenziehen sich von den Wandungen löst. Man erhält es dadurch in Stangenform wie den Schwefel. Das nach dieser Methode dargestellte Naphtalin ist von grosser Schönheit. Es bildet blendendweisse krystallinische Stangen, bei welchen die Zerklüftungen und die Krystallvegetationen sich spiralförmig gewunden zeigen.

Muth empfiehlt zur Gewinnung reinen Naphtalins aus den Rohprodukten der Theerdestillation die meist bräunlich gefärbten Naphtalinkrystalle, welche sich aus den ölartigen Produkten der Theerdestillation absetzen, zu pulvern, mit dem doppelten Volumen Quarzsand durch Reiben innig zu vermengen und so in einer ca. 100 Millimeter hohen Schicht auf ein geräumiges, kastenförmiges Wasserbad zu bringen. Das Pulver wird mit einem Tuch bedeckt und auf das Wasserbad eine genau passende hölzerne Kiste gestürzt. Schon unter dem Kochpunkt des Wassers sublimirt das reine Naphtalin und setzt sich in grossen durchsichtigen Scheiben an den

Wandungen der Kiste ab; zurück bleibt eine sehr harte feste Masse. Das gewonnene Naphtalin ist wasserhell und beinahe geruchlos.

Das specifische Gewicht des Naphtalins ist bei 18° C. = 1,15137. Reibt man eine Naphtalinstange mit einem Seidentuche, so wird sie sehr stark negativ elektrisch. Der Schmelzpunkt derselben liegt zwischen 79 und 80° C. Es siedet bei 216 bis 218° C. Das geschmolzene Naphtalin absorbirt eine grosse Menge atmosphärischer Luft, welche es beim Erkalten wieder abgiebt; die Abgabe der absorbirten Luft geschieht beim Erkalten oft so stürmisch, dass bei einigermaassen erheblichen Mengen von geschmolzenem Naphtalin die Flüssigkeit scheinbar in's Sieden geräth. Die absorbirte Luft ist ferner die Ursache, dass sich oft in den Naphtalinstangen grosse leere Blasenräume bilden. Die von dem geschmolzenen Naphtalin aufgenommene Luft ist bedeutend sauerstoffreicher als die Atmosphäre (vielleicht reiner Sauerstoff) und es hat demnach diese Erscheinung mit dem Spratzen des Silbers viele Aehnlichkeit. Das geschmolzene Naphtalin besitzt ein bedeutendes Lösungsvermögen Körpern gegenüber, die sonst schwierig in Lösung übergehen. So löst das geschmolzene Naphtalin Indigo mit grosser Leichtigkeit und bildet damit eine dunkelblau violette Flüssigkeit, welche beim Erkalten den Indigo in feinen kupferglänzenden Nadeln wieder ausscheidet, die durch Behandeln mit schwachem Weingeist oder Canadol gewonnen werden können. Schwefelarsen, Schwefelzinn, Schwefelantimon in amorphem Zustande werden ebenfalls von schmelzendem Naphtalin reichlich gelöst und beim Erkalten theils krystallinisch wieder ausgeschieden. Phosphor und Schwefel werden von schmelzendem Naphtalin schnell gelöst, ohne dass eine Einwirkung der Körper auf einander stattfindet. Soll das Naphtalin in einem Destillationsprodukt nachgewiesen werden, so wird die zu untersuchende Substanz mit rauchender Salpetersäure behandelt, alsdann mit vielem Wasser versetzt und die unlösliche Nitroverbindung bis zur vollständigen Entfernung der Säure ausgewaschen. Bringt man von dieser Substanz in ein siedendes Gemisch von 1 Theil Einfach-Schwefel-

kalium und 1 Theil Aetzkali, so wird, im Falle Naphtalin auch nur spurenweise vorhanden war, sich eine prächtig violetblaue Lösung bilden. Diese Reaktion ist sehr empfindlich und charakteristisch für das Naphtalin.

Was das im Handel vorkommende sogenannte „reine" Naphtalin anbelangt, so lässt sich sehr leicht nachweisen, dass demselben noch unreines Naphtalin anhänge. Vollkommen chemisch reines Naphtalin riecht schwach, nicht unangenehm. Veranlasst durch die Arbeiten von Graebe und Caro, welche im rohen Anthracen eine neue von ihnen Acridin genannte Base aufgefunden haben, unternahm M. Balló die Untersuchung des rohen Naphtalins in gleicher Richtung. Etwa 30 Ko. rohes, d. h. noch nicht mit Säuren und Alkalien behandeltes Naphtalin wurden portionsweise mit stark verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade ausgekocht und die erhaltenen braunen Lösungen mit Ammoniak gefällt. Es entstand ein ziemlich starker flockiger Niederschlag, welcher beim Trocknen in höherer Temperatur sowohl, als auch im luftleeren Raume über Schwefelsäure stets zu einer dunklen, dicken Flüssigkeit zerfloss, welche einen überaus starken, dem unreinen Naphtalin eigenen Geruch besass. Kaliumbichromat erzeugt in den Laugen sehr voluminöse Niederschläge, welche in höherer Temperatur zu braunen harten Massen eintrockneten. Aus der von dem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit konnten jedoch mit Ammoniak wieder die obigen zerfliesslichen Flocken abgeschieden werden. Der Chromsäure-Niederschlag wurde desshalb, und seiner schwierigen Zersetzbarkeit mit Ammoniak wegen nicht weiter berücksichtigt. — Die durch Zerfliessen des flockigen Niederschlages erhaltene ölige Flüssigkeit wurde nun der Destillation unterworfen und das schwach bräunlichgelbe Destillat nochmals fractionirt destillirt. Bei der ersten fractionirten Destillation stieg der Siedepunkt von 120° C. langsam, aber ohne irgendwo länger zu verweilen, bis 241° C.; zurückblieb eine geringe Menge braun gefärbter Flüssigkeit. Keine der aufgefangenen Portionen löste sich vollständig in Salzsäure. Der grösste zwischen 218 und 241° C. übergegangene Antheil wurde nochmals destillirt; derselbe begann

wieder bei 140° C. zu kochen und bräunte sich beim weiteren Erhitzen mehr und mehr. Die Temperatur stieg rasch auf 207° und von da an langsam und stetig auf 240° C. Bei dieser Temperatur war der grösste Theil der Flüssigkeit übergegangen und in der Retorte blieb wieder ein Theil des Oeles in stark gefärbtem Zustande zurück. Die schwach lichtgelben Destillate lösten sich nicht wieder vollständig in Salzsäure. — Bei der Destillation erfolgte offenbar eine Zersetzung des Oeles. Es wurden desshalb alle Destillate wieder zusammengethan, mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, die erhaltenen Lösungen von den indifferenten Oelen abgegossen und mit Ammoniak gefällt; es entstand zunächst eine starke milchige Trübung, aus welcher sich alsbald die Oeltropfen am Boden des Gefässes ansammelten. Diese Oelschicht war trübe und in Salzsäure vollständig und sehr leicht löslich. Im Vacuum wurde sie klar, färbte sich aber etwas dunkel. Dies geschieht auch bei längerem Aufbewahren des Oeles, welches M. Balló Leukolinöl nennt (entsprechend dem Anilinöl). Bei der Destillation des Leukolinöles wurden dieselben Beobachtungen gemacht wie die oben beschriebenen. Es musste demnach die Hoffnung aufgegeben werden, auf diesem Wege zu einem reinen Produkt zu gelangen. Nach den von M. Balló angestellten Versuchen scheint das Leukolinöl aus einem Gemenge von Leukolin und Lepidin zu bestehen. Das Leukolinöl verwandelt sich nach der Behandlung mit Jodamyl und Kalilauge in einen violetten Farbstoff, welcher, wie es scheint, mit dem aus Cinchonin-Chinolin dargestellten identisch ist. Die Angabe Williams, dass das Chinolin des Steinkohlentheers, das sogenannte Leukolin, unter den angegebenen Umständen keinen Farbstoff liefere, steht mit Balló's Erfahrungen im Widerspruch. Es eröffnet sich demnach den Cyaninfabrikanten eine neue und wohl billigere Quelle zur Erlangung ihres Rohmaterials, welches bekanntlich bisher nur sehr schwierig aus dem Theer dargestellt werden konnte. Die Schwefelsäure-Auszüge, also bisher werthlose Nebenprodukte der Naphtalinraffinerien, können hierzu benutzt werden, wenn zum ersten und zweiten, vielleicht noch dritten Auskochen des rohen Naphtalin keine zu stark

concentrirte Säure und zur Sättigung derselben statt Ammoniak billigere Basen verwendet werden. —

Neuerdings sind die Zersetzungsprodukte, welche das Naphtalin mit Mineralsäuren, ätzenden Alkalien, Schwefelalkalien u. s. w. bildet, von Z. Roussin, P. und E. Depouilly, Jacquemain, Persoz, E. Kopp und zahlreichen anderen bedeutenden Chemikern mit grosser Aufmerksamkeit studirt und hierbei eine Reihe neuer Körper entdeckt worden. —

Lässt man, nach P. und E. Depouilly, auf eine erwärmte Mischung von Naphtalin und chlorsaurem Kali, Salzsäure wirken, so erhält man ein Gemenge von Naphtalin- und Chlornaphtalindichlorür und nur eine sehr geringe Menge von Monochlorür. Letzteres und die anderen öligen Chlorüre lassen sich leicht beseitigen; das Gemenge der Dichlorüre wird von Salpetersäure im Wasserbade angegriffen; man erhält eine grössere Menge von Chloroxynaphtylchlorür. Bei heftigerer Einwirkung der Säure würde sich dieses Chlorür in Phtalsäure verwandeln; bei gemässigterer Einwirkung der Salpetersäure auf die beiden Dichlorüre wird das Naphtalindichlorür in Phtalsäure und der grössere Theil des Chlornaphtalindichlorürs in Chloroxynaphtylchlorür umgewandelt. Die Phtalsäure zieht man durch siedendes Wasser aus, lässt sie krystallisiren und verwandelt sie eventuell in Benzoësäure. Der in Wasser unlösliche Theil wird von kaustischen Alkalien angegriffen. Das Chloroxynaphtylchlorür wird in chloroxynaphtalsaures Alkali verwandelt und gelöst; man trennt es vom festen Rückstande und neutralisirt durch eine Mineralsäure, worauf sich die Chloroxynaphtalsäure im unreinen Zustande absetzt. Um sie zu reinigen, wird ihr neutrales Natronsalz mit einer hinreichenden Menge Alaunlösung versetzt, um eine Substanz von brauner Farbe abzuscheiden, welche die Säure verunreinigt. Die filtrirte Flüssigkeit, durch eine Mineralsäure neutralisirt, scheidet die Chloroxynaphtalsäure in Form krystallinischen, blassgelben Pulvers ab. Dieselbe sublimirt in schönen Nadeln, ist wenig löslich in kaltem Wasser, löslicher in siedendem, löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie gelöst, und durch Wasser ohne Ver-

änderung daraus wieder abgeschieden. Es ist eine verhältnissmässig starke Säure, sie zersetzt die alkalischen Acetate und ist daher sehr löslich in derartigen Salzen. Sie verbindet sich mit mineralischen und organischen Säuren und giebt verschiedenartig gefärbte Salze. Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz sind sehr löslich in Wasser, weniger löslich in einem Ueberschusse von Alkali, löslicher dagegen bei Gegenwart von Essigsäure. Sie sind dunkelroth gefärbt, ihre Lösungen blutroth. Das Kalksalz setzt sich aus seiner siedenden Lösung in seideglänzenden, goldgelben, in kaltem Wasser wenig löslichen Krystallen ab. Das Barytsalz ist wenig löslich und schön orangefarbig; das Thonerdesalz hat die Farbe des Krapprothes; das Eisenoxydulsalz ist ein körniger, fast schwarzer Niederschlag; das Kupfersalz ist lebhaft roth, das Zink- und Cadmiumsalz rothbraun; das Bleisalz roth; das Nickel- und Kobaltsalz granatroth; das Quecksilbersalz lebhaft roth; das Anilinsalz schön roth; das Rosanilinsalz grün, löslich in Wasser, mit schöner grüner Farbe. Die Chloroxynaphtalsäure färbt ohne Anwendung von Beizen die Wolle intensiv roth; mit anderen Farbstoffen gemengt, giebt sie verschiedenartige Töne und gestattet überhaupt eine vortheilhafte Anwendung zu Färberzwecken. — Kocht man eine alkalische Lösung von chloroxynaphtalsaurem Natron mit fein gepulvertem Zink, so tritt nach 15 bis 20 Minuten die Reaktion ein und die Lösung erhält eine blassgelbe Farbe. Man decantirt und setzt der Flüssigkeit Ammoniak zu, worauf dieselbe in einigen Stunden schön grün wird; dann neutralisirt man mit einer Säure und wäscht den dabei entstehenden braunen flockigen Niederschlag auf dem Filter aus. So erhält man einen Körper, der im trockenen Zustande grün mit metallischem Reflex ist und der auch durch Reduktion des chloroxynaphtalsauren Ammoniaks oder der Chloroxynaphtalsäure mittelst Zink und Zusatz von Ammoniak nach beendeter Reaction dargestellt werden kann. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, in kochendem Anilin mit rother, und in concentrirter Schwefelsäure, aus der sie durch Wasser mit violetter Farbe gefällt wird, mit grüner Farbe löslich. Die violette Lösung des Körpers in Alkohol nimmt

durch Wasserzusatz eine schöne blaue Farbe an, die durch Säuren roth wird. Die ammoniakalische alkoholische Lösung ist durchsichtig blau, erscheint aber im reflectirten Lichte so roth, als hielte sie Carmin suspendirt. Der Farbstoff färbt Wolle violet und kann auf Baumwolle mittelst Albumin fixirt werden. Die verdünnte alkoholische Lösung färbt Seide, Wolle und mit Albumin gebeizte Baumwolle blau; bei Zusatz von Säuren zu dem Farbebade werden diese Stoffe roth gefärbt. Der Farbstoff ist also wie Lakmus blau oder roth, je nachdem er alkalisch oder sauer ist. — Ein Zusammenhang zwischen der Chloroxynaphtalinsäure und dem Alizarin, wie solchen Wolff und Strecker anzunehmen geneigt waren, besteht jedoch nach den Untersuchungen von C. A. Martius und P. Griess nicht. Dagegen ist den Letzteren gelungen, aus dem Naphtalin zwar eine Verbindung von der Zusammensetzung des Alizarins darzustellen, allein dieselbe ist nur isomer, nicht identisch mit diesem Farbstoffe und zeigt ähnlich der Chloroxynaphtalinsäure einen wohl ausgeprägten Säurecharakter. Wird Dinitronaphtylalkohol, $C_{20}H_6(NO_4)_2O_2$, mit Zinn und Salzsäure reducirt, so entsteht eine, in schönen Prismen krystallisirende Zinndoppelverbindung $C_{20}H_6(NH_2)_2O_2,HCl,SnCl_2$. Die in dieser Verbindung anzunehmende Base, $C_{20}H_6(NH_2)_2O_2$ konnte ihrer veränderlichen Natur wegen nicht isolirt werden. Durch Zersetzung der Zinnverbindung mittelst Schwefelwasserstoff und Uebersättigen des sauren Filtrates mit Kalilauge, scheidet sich bei Luftzutritt unter Sauerstoffabsorption eine gelbe krystallinische Substanz, $C_{20}H_8NO_2$, ab, welche einen basischen Charakter besitzt. Mit Säuren bildet sie sehr beständige, durch Farbenpracht und Krystallisationsfähigkeit gleich ausgezeichnete Salze. In einem merkwürdigen Kontraste zur Stabilität dieser Salze steht das Verhalten der Base gegen neutrale Lösungsmittel. Allerdings lässt sich dieselbe aus kaltem Alkohol, ohne dabei Veränderung zu erleiden, umkrystallisiren; sowie man sie aber mit Alkohol oder Wasser zum Kochen erhitzt, tritt Spaltung derselben nach folgender Gleichung ein: $C_{20}H_8NO_2 + H_2O_2 = C_{20}H_7NO_4 + NH_3$. Der neue Körper $C_{20}H_7NO_4$, krystallisirt in schönen gelbrothen

Nadeln. Er ist indifferenter Natur, da er weder von Salzsäure noch von Kalilauge in der Kälte eine Veränderung erleidet. Kochende Salzsäure bewirkt sofortige Umsetzung, wobei nach der Gleichung: $C_{20}H_7NO_4 + H_2O_2 = C_{20}H_6O_6 + NH_3$ endlich die Verbindung von der Zusammensetzung des Alizarins erhalten wird. Sie krystallisirt in gelben Nadeln oder Blättchen, welche sich sehr schwer in Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether lösen. Wie Alizarin ist dieselbe bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar und ausserdem wird sie wie dieses beim Erhitzen mit Salpetersäure zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt. In Ammoniak ist sie mit gelbrother Farbe löslich; durch Chlorbarium entsteht in dieser Lösung keine Fällung, wodurch sie sich sofort vom Alizarin auf das Bestimmteste unterscheidet. Mit Thonerde gebeizte Baumwolle wird von der neuen Verbindung nicht gefärbt, Wolle und Seide dagegen gelb. Mit Basen bildet sie, wie die Chloroxynaphtalinsäure eine Reihe zum Theil schön krystallisirter Salze. —

Bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf salzsaures Naphtylamin bildet sich salzsaures Diazonaphtol. Wird eine Lösung des letzteren unter Salpetersäurezusatz zum Sieden erhitzt, so bildet sich unter Entwickelung von Stickgas Dinitronaphtol*). Das durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf chlorwasserstoffsaures Naphtylamin gebildete Diazonaphtol spaltet sich beim Erhitzen in wässeriger Lösung in Stickstoff und Naphtol, welches letztere in Gegenwart von freier Salpetersäure sofort in die Dinitroverbindung übergeführt wird. Die Bildung von Dinitronaphtol aus Naphtylamin verläuft ganz glatt und ohne Auftreten irgend welcher Neben- und Zwischenprodukte, wenn man dabei in folgender Weise verfährt: Man

---

*) $C_{20}H_9N,HCl + NHO_4 = C_{20}H_6N_2,HCl + 4HO$
Chlorwasserstoffsaures Naphtylamin — Salpetrige Säure — Chlorwasserstoffsaures Diazonaphtol — Wasser

$C_{20}H_6N_2,HCl + 2HO = C_{20}H_8O + N_2 + HCl$
Chlorwasserstoffsaures Diazonaphtol — Wasser — Naphtol — Stickstoff — Salzsäure

$C_{20}H_8O + 2NHO_6 = C_{20}H_6(NO_4)_2O_2 + 4HO$
Naphtol — Salpetersäure — Dinitronaphtol.

setzt zu einer sauren verdünnten Lösung von chlorwasserstoffsaurem Naphtylamin so lange eine verdünnte Lösung von Kaliumnitrit, bis eine Probe auf Zusatz von Alkalien einen kirschrothen Niederschlag (von Diazoamidonaphtol) erzeugt. Sobald die Umwandlung des Naphtylamins in Diazonaphtol vollständig eingetreten ist, setzt man die nöthige Menge Salpetersäure zu der Lösung, und erwärmt darauf allmälig zum Kochen. Schon bei etwa 50° beginnt unter Trübung der Flüssigkeit eine heftige Gasentwickelung, und allmälig scheiden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit Massen feiner gelber Krystalle ab, die sich schaumartig zusammenballen. Das auf diese Weise gewonnene Dinitronaphtol ist häufig frei von fremdartigen Beimischungen, daher ein einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügt, um es vollständig rein zu erhalten. In den meisten Fällen thut man besser, das Dinitronaphtol durch Auflösen in Ammoniak und wiederholtes Umkrystallisiren des Ammoniaksalzes zu reinigen. Das Dinitronaphtol ist beinahe unlöslich in kochendem Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Mit den Wasserdämpfen lässt es sich nicht verflüchtigen, beim Erkalten einer gesättigten alkoholischen Lösung scheidet es sich in feinen citronengelben Nadeln ab, beim langsamen Verdampfen einer alkoholischen Lösung erhält man etwas grössere nadelförmige Krystalle. Von kalter Salpetersäure wird es ohne Zersetzung gelöst, bei fortgesetztem Kochen mit Salpetersäure aber unter Bildung von Oxalsäure und Phtalsäure zersetzt. Es ist bis jetzt nicht gelungen, die Verbindung durch fortgesetzte Behandlung mit Salpetersäure in eine Trinitroverbindung überzuführen. Das Dinitronaphtol ist eine starke Säure und treibt aus den Carbonaten die Kohlensäure mit Leichtigkeit aus, seine Salze lassen sich durch Sättigen der Säure mit den betreffenden Basen oder deren Carbonaten, sowie durch doppelte Zersetzung darstellen; sie besitzen eine orange- bis mennigrothe Farbe, sind löslich in Wasser und theilweise auch in Alkohol.

Durch Reduktionsmittel wird das Dinitronaphtol in die früher beschriebene basische Verbindung: $C_{20}H_6(NH_2)_2O_2$ übergeführt. Das Ammoniumsalz dient zur Reinigung der

rohen Säure. Zu dem Zwecke wird diese in verdünntem Ammonik gelöst, und die heiss filtrirte Lösung durch eine concentrirte Salmiaklösung gefällt. Man erhält das Ammoniaksalz in Form eines schönen orangefarbenen Niederschlages. Beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser schiesst es in dünnen nadelförmigen Krystallen an, welche 1 Aequivalent Krystallisationswasser enthalten, das sie erst bei 110° C. vollständig verlieren. Die entsprechenden Kalium- und Natriumverbindungen lassen sich leicht darstellen, und gleichen vollständig dem Ammoniumsalze. Das Calciumsalz wurde erhalten durch Zusatz von Chlorcalcium zu einer heissen Lösung des Ammoniumsalzes. Es bildet lange orangegelbe Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser und enthält 3 Aequivalente Krystallisationswasser, die es bei 120° vollständig verliert. Das wasserfreie Salz besitzt eine zinnoberrothe Farbe. Das Bariumsalz. Chlorbarium erzeugt in einer kalten Lösung des Ammoniumsalzes einen orangegelben Niederschlag. Werden verdünnte und heisse Lösungen der Salze gemischt, so scheidet sich beim Erkalten das Bariumsalz krystallinisch aus. Auch durch Kochen der Säure mit Bariumcarbonat lässt sich das Salz bereiten. Es formt orangegelbe gefiederte Nadeln, ziemlich löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Bei 120° verliert es seine $1^1/_2$ Aequivalente Krystallisationswasser, und wird dabei ebenfalls zinnoberroth. Wird das wasserhaltige Salz mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser gekocht, so scheidet sich das wasserfreie Salz am Boden des Gefässes als mennigfarbiges Krystallmehl ab. Das Strontiumsalz wurde dargestellt gleich dem Bariumsalze und verhält sich diesem ganz ähnlich. Das Silbersalz. Die Lösung von salpetersaurem Silber erzeugt in einer Lösung der Ammoniumverbindung einen zinnoberrothen flockigen Niederschlag, der im Ueberschuss von Ammoniak löslich ist. Wird eine heisse ammoniakalische Lösung zur Krystallisation gestellt, so scheiden sich beim Erkalten schöne Krystalle der Argentammoniumverbindung aus. Der Aethyläther bildet sich leicht, wenn das Silbersalz mit einem Ueberschusse von Jodäthyl längere Zeit in einer zugeschmolzenen Röhre bei 100° digerirt

wird. Die Reaction, welche gewöhnlich schon in der Kälte beginnt, wird im Wasserbade in wenigen Stunden beendet. Man hat darauf nur den Ueberschuss des Jodäthyls abzudestilliren, und den Rückstand mit kochendem Alkohol zu behandeln, in welchem sich der Aether löst. Aus der alkoholischen Lösung scheidet er sich in langen gelben Nadeln ab, welche bei 88° schmelzen und unlöslich in kochendem Wasser sind.

Das Dinitronaphtol — Martiusgelb — ist einer der schönsten und zugleich ächtesten gelben Farbstoffe; es färbt Wolle und Seide ohne Hülfe einer Beize in allen Schattirungen vom hellen Citronengelb bis tief Goldgelb. Der Farbstoff findet eine nicht unbedeutende Verwendung in der Wollfärberei, sowie bei Wollen- und Teppichdruck, die darin erzeugten Farben zeichnen sich durch eine sehr brillante goldgelbe Nüance aus, abweichend von der Pikrinsäure, welche immer mehr grünlichgelbe Nüancen liefert. Die Färbekraft des Dinitronaphtol ist ausserordentlich bedeutend; man kann in der That mit einem Kilo des trockenen Natron- oder Kalksalzes, in welcher Form die Farbe gegenwärtig hauptsächlich in den Handel kommt, gegen 200 Ko. Wolle noch in schönem Gelb ausfärben.

Das Dinitronaphtol ist isomer mit einer Nitrosäure, die schon vor längerer Zeit von W. E. Newton im unreinen Zustande dargestellt worden ist.

Man erhält diese Säure, indem man 100 Theile Naphtalin einige Stunden lang mit einer Mischung von 200 Theilen Wasser und 20 Theilen Salpetersäure von 34° B. kocht und die von der Mutterlauge getrennten Krystalle mit kochendem Wasser behandelt, welches mit 5 % Ammoniak versetzt ist. Aus der gelben ammoniakalischen Lösung, welche gleich zum Färben verwendet werden kann, wird durch Säuren ein gelber Farbstoff abgeschieden. Die Menge der gebildeten Säure ist eine verhältnissmässig sehr geringe, etwa 3 % vom angewandten Naphtalin, während der grösste Theil des Naphtalins unzersetzt bleibt, oder in Nitronaphtalin übergeführt wird. Dieser Säure kommt die gleiche Zusammensetzung zu, wie

dem Dinitronaphtol. In ihren Eigenschaften und den Eigenschaften ihrer Salze unterscheidet sich diese Säure, welche C. A. Martius Dinitronaphtylsäure nennen will, jedoch wesentlich von Dinitronaphtol. Vor Allem ist diese Säure weit löslicher im Alkohol, wie das Dinitronaphtol, auch die Salze sind grösstentheils löslicher im Wasser. Der charakteristische Unterschied aber zwischen beiden Verbindungen besteht in ihrem Verhalten zu Reductionsmitteln. Während nämlich das Dinitronaphtol mit Zinn und Salzsäure mit Leichtigkeit die oben erwähnte Amidoverbindung liefert, ist es nicht möglich, durch gleiche Behandlung der Dinitronaphtylsäure eine bestimmte Verbindung zu erhalten. Es entsteht nur ein braunes Harz.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin werden hauptsächlich sieben gut definirte nitrirte Produkte gebildet, welche sich mit grösserer oder geringerer Mühe durch fractionirte Krystallisationen trennen lassen. Die meisten haben jedoch vorzugsweise ein mehr theoretisches Interesse.

Das Mononitronaphtalin, $C_{10}H_7(NO_2)$ wird am einfachsten durch Behandeln von Naphtalin mit einem Gemische von 1 Volumen concentrirter Schwefelsäure und 5 bis 6 Volumen gewöhnlicher Salpetersäure in der Kälte erhalten. Oder man nimmt 1 Theil fein geriebenes Naphtalin und 5 bis 6 Theile käufliche Salpetersäure von 1,33 spec. Gewicht. Das Zusammenbacken des Produktes verhütet man durch kräftiges Umrühren mit dem Spatel. Nach Verlauf von 5 bis 6 Tagen ist die Umwandlung geschehen und das so erhaltene Nitronaphtalin erscheint nach dem Waschen mit Wasser ziemlich rein. Das Produkt ist nach dem Erstarren von rein citronengelber Farbe und enthält nicht den rothen Körper, welcher das warm dargestellte Nitronaphtalin gewöhnlich begleitet. Roussin stellt das Nitronaphtalin auf folgende Weise dar: Man bringt in einen Ballon von 8 Liter Capacität 1 Ko. Naphtalin und 6 Ko. gewöhnliche Salpetersäure und erhitzt denselben im Wasserbade. Das Naphtalin schmilzt zunächst und schwimmt auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Der Ballon wird von Zeit zu Zeit geschüttelt, wobei rothe Dämpfe in geringer Menge sich

entwickeln. So wie die ölige Schicht am Boden des Ballons sich ansammelt, ist die Operation vollendet. Die über dem Nitronaphtalin befindliche Säure wird schleunigst abgegossen und die ölige Masse in eine Schale gebracht, in der sie sofort erstarrt. Während des Erstarrens wird sie gerührt, um sie zu zertheilen und dann wiederholt mit Wasser gewaschen, hierauf wird sie geschmolzen und nach dem Erkalten gepresst. Um sie vollständig zu reinigen, filtrirt man sie im geschmolzenen Zustande durch Filtrirpapier. In grösseren Massen erscheint das Nitronaphtalin röthlich, das Pulver ist dagegen von schön gelber Farbe. Wenn die Masse stark genug gepresst wurde, um ein rothes Oel zu entfernen, so ist das so erhaltene Nitronaphtalin sehr rein, dessen Menge nahezu der theoretisch verlangten gleichkommt. Die abgegossene Säure enthält verschiedene Produkte, besonders aber weisses Binitronaphtalin, welches öfters beim Erkalten herauskrystallisirt. Werden, nach Dusart und Gelis, 75 Theile Aetzkali, 250 Theile gelöschter Kalk, 100 Theile Nitronaphtalin wohl untereinander gemischt und erhitzt, so erhält man nach einiger Zeit eine gelbe Masse, welche man mit Wasser auswäscht und dann mit Schwefelsäure behandelt, die sich mit dem Kalk und Kali verbindet. In dem Wasser schwimmt in Gestalt von Flocken eine gelbe Masse, welche auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet als gelbe Farbe für den Zeugdruck benutzt wird. Nach Bolley ist diese gelbe Farbe ziemlich lebhaft, allein die Ausbeute ist gegen andere, gerade so werthvolle, gelbe Farben zu gering, als dass sie mit Vortheil könnte dargestellt werden. Andere, durch Oxydation des Naphtalins erhaltene Farben haben nach Bolley weder Beständigkeit noch schöne Töne.

Eine der wichtigsten Eigenschaften des Nitronaphtalins ist, dass es durch reducirende Agentien (ebenso wie das Nitrobenzol in Anilin) in die Base Naphtylamin übergeht, nämlich:

a) durch Schwefelwasserstoff und Ammoniak (nach Zinin),
b) durch Eisen und Essigsäure (nach Béchamp und du Wildes),

c) durch Eisen und Schwefelsäure (nach E. Kopp),
d) durch Zinn und Salzsäure (nach Roussin),
e) durch Zink und Salzsäure (nach R. Böttger).

Am leichtesten bildet sich das Naphtylamin als salzsaures Salz nach Roussin's Verfahren, indem man in einen Ballon 1 Theil Nitronaphtalin, 6 Theile käufliche Salzsäure und Zinngranalien in hinreichender Menge bringt und den Ballon im Wasserbade unter öfterem Umschwenken erwärmt. Nach kurzer Zeit tritt eine energische Reaktion ein, das Nitronaphtalin verschwindet und die Flüssigkeit wird klar, obgleich braun gefärbt. Die Flüssigkeit wird nun in eine Schale gegossen, die ein Gemisch von 2 Ko. Salzsäure und 1 Ko. Wasser enthält. Die Flüssigkeit wird in Folge der Krystallisation von salzsaurem Naphtylamin fast vollständig starr. Nach dem Erkalten lässt man den Krystallbrei abtropfen, presst ihn aus und trocknet ihn. Um ihn vollständig rein zu erhalten, löst man ihn in siedendem Wasser, fällt das darin enthaltene Zinn mit Schwefelnatrium, filtrirt die Flüssigkeit, um einen theerartigen Körper abzuscheiden, und lässt sie krystallisiren. —

Löst man, nach R. Böttger in einem Glaskolben Nitronaphtalin (durch Behandlung von Naphtalin mit Salpetersäure von 1,48 spec. Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur leicht zu gewinnen) in der Siedehitze in der erforderlichen Menge gewöhnlichen Weingeistes auf, fügt dann etwa ein gleiches Volumen gewöhnlicher Salzsäure hinzu und hierauf so viel Zinkblechstreifen, dass dadurch augenblicklich eine lebhafte Wasserstoffgasentwickelung eintritt, so erhält man in wenigen Minuten eine völlig klare Auflösung, aus der nach der Filtration beim Erkalten in einiger Zeit das salzsaure Naphtylamin in schönen warzenförmigen Krystallen sich ausscheidet; wendet man bei diesem Reduktionsverfahren statt der Salzsäure verdünnte Schwefelsäure unter gleichen Bedingungen an, so erhält man ebenso leicht das schwefelsaure Naphtylamin. Diese einfache Methode der Gewinnung von Naphtylaminsalzen wird sicherlich allen bekannten Methoden vorgezogen, welche wie bekannt, umständlich und zeitraubend sind.

M. Balló dagegen benutzt mit Vorliebe die von Béchamp

angegebene Methode (Reduktion des Nitronaphtalin mit Essigsäure und Eisen), mit dem Unterschiede jedoch, dass das Naphtylamin aus der reducirten Masse, nach dem Sättigen derselben mit Natronlauge, mit Wasserdämpfen überdestillirt wird. Diese Art der Darstellung des Naphtylamin entspricht derjenigen des Anilin im Grossen und ist ebenso leicht wie diese auszuführen. Sehr schön krystallisirtes Naphtylamin erhält man aus dessen Lösung in Anilin, worin es sich in bedeutender Menge löst. Sättigt man Anilin in der Wärme mit Naphtylamin, so scheiden sich beim Erkalten prachtvolle Säulen des letzteren aus, welche von der anhängenden Mutterlauge braun gefärbt sind; nach längerem Liegen am Flusspapier werden die Säulen vollkommen farblos und bleiben selbst nach monatelangem Liegen an der Luft unverändert.

Du Wildes bereitet das Naphtylamin dadurch, dass er drei Theile Nitronaphtalin in einer Porcellanschale schmilzt und mit demselben zwei Theile möglichst reine und feine Eisenfeile vermischt. Die Mischung wird hierauf vom Feuer weggenommen und mit zwei Theilen gewöhnlicher concentrirter Essigsäure behandelt. Es entsteht ein lebhaftes Aufbrausen und eine bedeutende Wärmeentwickelung. Wenn die Einwirkung aufhört, wird das Produkt mit $1^1/_2$ Theilen gebrannten Kalk vermischt, diese Mischung in eine Retorte gebracht und destillirt. Das so erhaltene Naphtylamin ist braun gefärbt und krystallisirt nicht; um dies zu bewerkstelligen und um es rein zu erhalten, destillirt man es nochmals in einem Strome von Wasserstoffgas. Indem man das Naphtylamin im Wasserbade mit $^1/_3$ seines Gewichtes Quecksilberoxydul oder Quecksilberoxyd behandelt, wird seine Farbe schnell dunkelblau und schon in weniger als einer Minute dunkelschwarz, worauf man die Masse vom Feuer entfernt. Das so erhaltene und von dem Quecksilber, welches am Boden ausgeschieden worden ist, getrennte Produkt besteht in einem klebrigen Körper, der in der Wärme schmilzt und im Wasser, sowie auch in den leichten Theerölen unlöslich ist. Die letztere Eigenschaft benutzt man, um ihm das Naphtylamin, welches er noch enthalten könnte, zu entziehen. Dieser Körper

ist löslich im Alkohol, Aether und Holzgeist, welchen Flüssigkeiten er eine prachtvoll violette Farbe mittheilt, die selbst bei geringer Concentration der Lösung sehr intensiv ist. Die Lösungen färben die Faserstoffe violet. Die Farbe entwickelt sich noch mehr, wenn man mit einer Lösung von Weinsäure kocht. Leider ist die Farbe nicht ganz echt, denn Alkalien und längerer Luftzutritt verändern dieselbe.

Wird aber sogleich bei Beginn der Operation eine Vor lage vorgelegt und diese gut abgekühlt, und der Retorteninhalt schon einige Zeit vor dem Zusatze der Lauge erhitzt, so destillirt eine Flüssigkeit über, welche folgende Eigenschaften besitzt. Sie hat eine blassröthliche Farbe und riecht nach Naphtylamin. Auf Zusatz einer Mineralsäure geht ihre Farbe in ein blasses Violet über. Erwärmt man sie in einer offenen Schale mit Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, so wird die violette Farbe nach und nach dunkler und geht zuletzt in ein intensives Purpurblau über. Nach einiger Zeit scheidet sich ein schwarzer krystallinischer Niederschlag ab, welcher abgesondert werden muss. Die abfiltrirte braune Flüssigkeit nimmt beim ferneren Erwärmen wieder eine reiche Purpurfarbe an und setzt abermals eine Portion des Niederschlages ab. Zuletzt wird die Flüssigkeit aber schmutzigbraun (A) und giebt dann keinen Niederschlag mehr. Dieser entsteht immer nur in sehr geringer Menge (1 oder 2 Gramm aus 50 Gramm oder mehr Nitronaphtalin) und oft fast gar nicht. Auf dem Filter gesammelt bildet dieser Niederschlag kleine nadelförmige Krystalle von fast schwarzer Farbe, aber mit lebhaftem goldgrünen Reflex. Mit ganz wenig Schwefelsäure oder Salpetersäure zusammengebracht, löst er sich zu einer Flüssigkeit auf, die in dem Maasse, als mehr Säure zugesetzt wird, eine Reihe von Farben durchläuft, und zwar erst rubinroth, dann carmoisin, purpur und zuletzt purpurblau wird; alle diese Farben sind sehr reich und intensiv, so dass man die Flüssigkeit stark verdünnen muss, damit sie durchsichtig sei. Die Substanz wird durch Säuren nicht leicht zersetzt; die mit Schwefelsäure angesäuerte weingeistige Lösung kann gekocht werden, ohne dass die Farbe zerstört wird. Wenn man dagegen Salpeter-

säure nimmt, wird die Lösung beim Kochen blass strohfarben, vielleicht in Folge der Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol. Die hier beschriebene Substanz, welche Carey Lea vorläufig Jonnaphtin nennt, würde als Farbstoff von Wichtigkeit sein, wenn man sie in hinreichender Menge erhalten könnte, denn der Reichthum ihrer Farben lässt nichts zu wünschen übrig; sie ist aber bloss ein secundäres Produkt der Reaktion, bei welcher sie entsteht. Wenn die oben erwähnte schmutzig braune Flüssigkeit (A) mit Ammoniak behandelt wird, so scheidet sich ein brauner flockiger Niederschlag ab. Behandelt man diesen mit verdünnter Schwefelsäure und zweifach chromsaurem Kali, so wird er schwarz. Er löst sich dann nicht in Wasser oder Alkohol, wohl aber in verdünnter Salpetersäure zu einer tief violetten Flüssigkeit, jedoch nicht von so schöner Farbe, wie die Lösung des Jonnaphtins. Diese Substanz ist vielleicht identisch mit derjenigen, welche de Wildes durch Oxydation von Naphtalin mittelst salpetersaurem Quecksilberoxyds dargestellt hat.

Die Naphtylaminsalze geben mit Eisenchlorid, salpetersaurem Silberoxyd, Goldchlorid, im Allgemeinen mit allen Oxydationsmitteln (nach H. Schiff auch mit Chromsäure, Platinchlorid, Zinnchlorid, Quecksilberchlorid) eine charakteristische Reaktion: sie bilden mit diesen Reagentien einen schönen azurblauen Niederschlag, der bald purpurfarbig wird; dieser Niederschlag ist ein Oxydationsprodukt, welches Piria mit dem Namen Naphtameïn belegt, während H. Schiff es als Oxynaphtylamin bezeichnet.

Es ist ein leichtes, amorphes Pulver von dunkler Purpurfarbe, dem Orceïn ähnlich, in Wasser, Kali und Ammoniak unlöslich, auch in Alkohol löst es sich nur wenig, in Aether dagegen leicht und mit Purpurfarbe; beim Verdunsten der Lösung fällt das Naphtameïn wieder als amorphes Pulver nieder. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte mit indigoblauer Farbe; durch Wasser wird es unverändert daraus gefällt. In starker Essigsäure löst es sich mit schön violetter Farbe; Wasser fällt es aus dieser Lösung nicht, ebensowenig Weinsäure.

Mit concentrirter Salpetersäure verwandelt sich das Naphtylamin in ein braunes Pulver, welches sich in Weingeist mit rother oder violetter Farbe löst. Bisweilen bilden sich auch goldige, dem Murexyd ähnliche Krystalle. Wie Scheurer-Kestner gezeigt hat, bildet das Naphtylamin mit Quecksilbernitrat, mit Zinnchlorid, überhaupt mit den Reagentien, die man zur Erzeugung der rothen Anilinfarben anwendet, ebenfalls rothe und violette Farben, welche in der Färberei Verwendung finden können. Die Naphtylaminfarben unterscheiden sich von den Anilinfarben dadurch, dass erstere durch Schwefel- und Salzsäure nicht verändert werden, während die letzteren in Gelb übergehen.

Perkin und Church haben durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphtylamin eine rothe Base erhalten, welche sie Azodinaphtyldiamin nannten. Diese Base ist der Ausgangspunkt mehrerer Verbindungen, welche ausgezeichnete Farbstoffe liefern. Man erhält das Azodinaphtyldiamin nach ihren Angaben, wenn man auf 2 Mol. salzsaures Naphtylamin 1 Mol. Kaliumnitrat und 1 Mol. Kaliumhydrat einwirken lässt. Bei dieser Darstellung kommt es wesentlich darauf an, dass die angewendeten Lösungen den richtigen Concentrationsgrad haben. Wendet man z. B. eine kalt gesättigte Lösung von salzsaurem Naphtylamin an (eine solche Lösung enthält 3,5 Gramm Salz in 100 C.-C. Wasser von 17 °), so erfolgt auf Zusatz von mässig concentrirten Lösungen von Kaliumhydrat und Kaliumnitrit augenblickliche Abscheidung eines mit grossen Mengen harziger Materien gemengten Produktes. Sucht man diesem Uebelstande durch Arbeiten in sehr verdünnten Lösungen zu begegnen, so kann der Fall eintreten, dass das Kaliumnitrit gar nicht mehr zur Wirkung kommt und nur durch das Alkali die freie Base gefällt wird, welche zunächst als weisse Färbung erscheint, aus der sich aber bald lange Nadeln ausscheiden. Und nicht nur der Grad der Verdünnung spielt bei diesem Processe eine wichtige Rolle, sondern auch die Temperatur, so dass es schwer sein würde, eine für alle Fälle brauchbare Vorschrift für die Bereitung der Azobase zu geben. Je kälter die Lösung des Salzes ist, desto weniger braucht man sie zu verdünnen. Man

wird stets wohlthun, einen Vorversuch zu machen und nur dann an die Darstellung grösserer Mengen heranzutreten, wenn der beim Vermischen der Lösungen entstehende Niederschlag nicht dunkelbraun, sondern bräunlichroth erscheint. Dass auf diese Weise als rothbrauner Niederschlag erhaltene Azodinaphtyldiamin lässt sich bequem durch Auflösen in einer Mischung von Alkohol und Aether reinigen. Die kochend heiss filtrirte Lösung wird allmälig mit heissem Wasser versetzt, bis eine Färbung entsteht. Nach einigen Augenblicken scheidet sich alsdann das Azodinaphtyldiamin in rothbraunen Nadeln aus, welche das Licht metallisch grün reflektiren. Durch Anwendung von Alkohol allein, wie es Perkin angiebt, ist M. T. Lecco die Reindarstellung der Azobase, welche für die Reindarstellung von Farbstoffen erste Bedingung ist, nicht gut gelungen.

Church und Perkin haben ferner angegeben, dass, wenn man Azodinaphtyldiamin mit Naphtylamin erhitze, Ammoniak entweiche und Naphtalinroth entstehe*). Nach Adolf Ott lässt sich aber auf diese Weise kein Farbstoff gewinnen. Derselbe theilte mit, dass er 8 Gramm Azodinaphtyldiamin mit 3,8 Gramm Naphtylamin gemischt — durch Auflösen in Ligroin und Abdampfen zur Trockne — und während 8 Stunden in einem zugeschlossenen Glasrohre auf die Temperatur von 150° C. erhitzt habe, ohne eine Spur von Naphtalinroth zu gewinnen. Beide Substanzen fanden sich noch unverändert in der geschmolzenen Masse.

Girard giebt nun ein Verfahren an, welches von dem erwähnten insofern abweicht, als nach demselben eine fast $2^1/_2$ Mal grössere Menge gewonnen wird, als nach der Berechnung nothwendig wäre, und dass die Reaktion mit krystallisirter Essigsäure eingeleitet wird. Nach Girard giebt man in einen 10 bis 12 Liter fassenden Kolben 3 Ko. gepulvertes Azodinaphtyldiamin, 3 Ko. Naphtylamin und $2^1/_2$ Ko. krystallisirbare Essigsäure und erhitzt diese Mischung auf dem Sand-

---

*) $C_{20}H_{15}N_3 + C_{10}H_9N = C_{30}H_{21}N_3 + H_3N$

$C_{20}H_{15}N_3$	$C_{10}H_9N$	$C_{30}H_{21}N_3$	H_3N
Azodinaphtyldiamin	Naphtylamin	Naphtalinroth	Ammoniak.

bade allmälig bis zu 150° C., aber ohne diese Temperatur zu überschreiten. Mit der Bildung des Farbstoffes entwickelt sich gleichzeitig Ammoniak. Man muss Acht geben, dass die rothe Farbe nicht in Violet übergeht, sondern sofort einhalten, wenn sich eine violette Färbung bemerkbar macht. Man fügt alsdann 150 bis 200 Gramm krystallisirbare Essigsäure hinzu und giesst den Inhalt des Kolbens auf emaillirte gusseiserne Platten. Diese Rohschmelze enthält neben Naphtalinrosa Naphtylaminacetat, violette Farbstoffe und andere secundäre Produkte. Zur Reindarstellung des Rosa's löst man 10 Ko. der Schmelze in 500 Liter schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser, filtrirt durch ein Wollenfilter, sättigt mit Natriumcarbonat und salzt aus. Durch Stehenlassen scheidet sich der Farbstoff krystallinisch aus, und er kann durch nochmaliges Lösen in schwach angesäuertem Wasser und Zusatz von Kochsalz noch weiter gereinigt werden. Girard giebt noch folgendes Verfahren zur Reinigung an: Man behandelt die rohe Schmelze mit Wasser bei Gegenwart von kaustischer Soda, welche die Naphtylaminsalze zersetzt und destillirt in einer Blase durch Einleiten eines kräftigen Dampfstromes das freie Naphtylamin ab. Die in der Blase restirende Masse wird mit concentrirter Salzsäure oder Essigsäure wieder aufgenommen und wie oben angegeben weiter behandelt.

A. W. Hofmann hatte bereits mitgetheilt, dass sich bei der Einwirkung von Anilin und Toluidin auf Azodinaphtyldiamin zwei durch ihre Fluorescenzerscheinungen ausgezeichnete rothe Farbstoffe bilden, welche dem unter denselben Bedingungen durch Naphtylamin entstehenden sehr ähnlich sind. M. T. Lecco hat ferner die Ansicht ausgesprochen, dass der von Martius und Griess durch Erhitzen von Azodiphenyldiamin mit salzsaurem Anilin erhaltene blaue Farbstoff (Azodiphenylblau) wahrscheinlich die dem Magdalaroth entsprechende Verbindung in der Benzolreihe sein möge, eine Ansicht, welche durch in Gemeinschaft mit A. Geyer ausgeführte Versuche bestätigt worden ist.

Was die Umwandlung des Azodinaphtyldiamins und die dem Magdalaroth entsprechenden, theilweise wenigstens der

Phenyl- und Tolylreihe angehörigen Farbstoffe betreffe, so durfte man erwarten, dass sie sich nach den Gleichungen:

$$C_{20}H_{15}N_3 + C_6H_7N = C_{26}H_{19}N_3 + H_3N, \text{ und}$$
$$C_{20}H_{15}N_1 + C_6H_9N = C_{27}N_{25}N_3 + H_3N$$

vollziehen würde.

Um diese Auffassung durch den Versuch zu bethätigen, erhitzte Lecco Azodinaphtyldiamin mit salzsaurem Paratoluidin längere Zeit auf 170 bis 180° C. Die erhaltene Schmelze enthielt neben dem entstandenen rothen Farbstoff reichliche Mengen Salmiak, was schon als Beweis gelten konnte, dass die Reaktion, ähnlich wie bei der Bildung des Magdalaroth, verlaufen sei. Um den gebildeten rothen Farbstoff zu isoliren, wurde das Rohprodukt nach dem Auswaschen des Salmiaks in das salzsaure Salz verwandelt und aus demselben die Base durch Alkali gefällt. Nachdem man diese beiden Operationen mehreremale wiederholt hatte, wurde das salzsaure Salz aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch es allerdings unter starkem Substanzverlust schliesslich in kleinen Nadeln mit metallisch grünem Reflex erhalten wurde. Die Analyse zeigte, dass man es in der That mit einem Salze von der Zusammensetzung: $C_{27}H_{21}N_3$,HCl zu thun hatte. Das auf die angegebene Weise dargestellte Salz ist in Alkohol leicht, in Wasser ziemlich schwer löslich. Die alkoholische Lösung fluorescirt genau so wie die des Magdalaroths; die wässerige Lösung zeigt diese Eigenschaften nicht.

Eine rothbraune Naphtylaminfarbe stellt Lamy jun. dar. Man macht ein Gemenge von chlorsaurem Kali, Kupfer oder Eisensalz, Naphtylamin, Kieselfluorwasserstoffsäure mit einem passenden Verdickungsmittel, druckt dieses Gemenge auf den Stoff und lässt letzteren einige Zeit in den Oxydationskammern verweilen. Darauf wird er in ein, mit Kaliumbichromat oder einer Säure (Salz-, Schwefel-, Salpetersäure; Kieselfluorwasserstoffsäure) bereitetes Bad gebracht und zuletzt die Farbe mit Ammoniak und Chlorwasser völlig entwickelt. Die so erzeugte Farbe ist sehr dauerhaft, besitzt die Eigenschaften von Anilinschwarz und mag als Ausgangspunkt für andere Farben benutzt werden. —

Von dem Gedanken ausgehend, dass Naphtylamin in gleicher Weise wie das Phenylamin (Anilin) für den Baumwolldruck zu gebrauchen, stellte sich A. Kielmeyer hierzu ganz reines, nur schwach gefärbtes Naphtylamin dar; später arbeitete er mit käuflichem Naphtylamin, welches er aber vor dem Gebrauche durch Umkrystallisiren des schwefelsauren Salzes etc. einer gründlichen Reinigung unterwerfen musste, weil nur reines Naphtylamin ein reines Violet liefert. Das Naphtylamin wurde zuerst einfach statt des Anilinöles in der Vorschrift für Anilinschwarz eingesetzt, damit die Baumwolle bedruckt und genau wie Anilinschwarz behandelt. Das Resultat war eine röthliche Modefarbe. Erst nach bedeutender Reducirung des chlorsauren Kali's wurde ein wirkliches Violet erhalten, besonders nachdem der Salmiak gänzlich aus der Vorschrift ausgeworfen worden war. Man ersieht hieraus für das Anilinschwarz, dass der Salmiak in Begleitung des Schwefelkupfers den Chlorürungsprocess unterstützt, indem er eine grössere Menge löslichen Kupfersalzes in Wirkung bringt; ohne die Begleitung des Schwefelkupfers erweist sich derselbe eher hemmend als fördernd auf die Wirkung des chlorsauren Kalis. Es zeigte sich nämlich im weiteren Verlaufe der Arbeit die überraschende Thatsache, dass für die Entwickelung des Violet das Kupfersalz entbehrlich ist, gleichviel, ob man die Farbe mit der Kupferwalze oder mit dem Holzmodel aufdruckt; das Violet bildet sich doch. Die Vorschrift, mit welcher nach diesen Vorarbeiten einige Probestücke ausgeführt wurden, ist:

456 Gramm Stärke,
1,1 Liter Wasser;

118 Gramm trockenes Naphtylamin,
1,5 Liter Wasser,
79 Gramm reine Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht.

Alles zusammenkochen, kalt dazu:

13,5 Gramm chlorsaures Kali,
0,3 Liter Wasser.

Nach dem Drucken wurde drei Tage lang im Lokal für Anilinschwarz verhängt; die aufgedruckte Zeichnung hatte

eine graue Farbe in Folge von frei gewordener Salzsäure. Um diese zu entfernen, wurden die Stücke durch Sodalösung genommen. Die Sodapassage musste schon desshalb beibehalten werden, um diesem Violet den grossen Vortheil vor einem Eisenviolet zu verschaffen, dass man es unmittelbar neben Anilinschwarz drucken kann. Letzteres hält bekanntlich mit einem Eisenviolet sehr schlechte Nachbarschaft, worin eben eine der Beschränkungen in seiner Anwendung besteht. Nach der Sodapassage wurde noch ein Seifenbad gegeben, in welchem erst die reine Violetnüance sich entwickelt. Das erhaltene Violet ist vollkommen echt, wie Anilinschwarz. Wird es mit concentrirter Salzsäure befeuchtet, so nimmt es eine graue Farbe an, wie Anilinschwarz eine grüne. Saures chromsaures Kali verunreinigt die Nüance, ebenso ein Ueberschuss von chlorsaurem Kali oder freiem Chlor. Will man hellere oder dunklere Töne hervorbringen, so bleibt die Menge chlorsaures Kali pro Liter dieselbe.

Bis hierher spricht Alles für die Verwendbarkeit des Naphtylaminviolets und berechtigt sogar neben dem wissenschaftlichen Interesse zu grossen Hoffnungen für die Praxis. Der geringe Gehalt der Druckfarbe an chlorsaurem Kali beseitigt jede Gefahr für den Baumwollfaden, die Abwesenheit des Kupfersalzes verhütet grosse Unannehmlichkeiten für den Walzendruck, die Einfachheit der Fabrikation rückt den Zeitpunkt näher, in welchen die umfangreichen Färbereianlagen den Druckereien erspart werden, Preis und Aechtheit lassen nichts zu wünschen übrig. Auch die Nüance, für sich allein betrachtet, macht einen freundlichen Eindruck und es wäre unbillig, von einer so echten Farbe zu verlangen, dass sie dazu noch so feurig sein solle wie ein Anilinviolet. Aber leider erträgt sie auch nicht die Concurrenz mit einem Eisenviolet, das in Krappblumen, commerciellem oder künstlichem Alizarin aufgedruckt wird. Am nächsten steht die Nüance einem in Garancin gefärbten Eisenviolet, und auch diesem steht sie an Glanz und Leben nach. Die Anwendung wäre somit eine beschränkte. Dazu kommt, dass das farbige Violet, ob mit oder ohne Kupfersalz hergestellt, auch nicht einmal

ein schwaches Chloren erträgt, ohne den fatalen Stich in die Modenüance zu erhalten, wodurch die Verwendung neben Roth, Braun, Catechu, überhaupt neben allen Farben, welche in der Färberei hervorgebracht werden, ausgeschlossen ist. Das Violet erträgt auch nicht das Dämpfen und sein Verhalten gegen saures chromsaures Kali verbietet die Anwendung neben Bleiorange. Neben Anilinschwarz zweifarbig gedruckt, bildet sich zwischen dem Schwarz und dem eigentlichen Violet eine dunkle modefarbige Grenze, indem das Schwarz von seinem grossen Gehalt an chlorsaurem Kali den nächstliegenden Theilen des Violet mittheilt. Ist ferner die Temperatur der Trockenplatten, des Hitzkastens, des Verhänglokales eine wechselnde, so dass die Reaction auf der Baumwolle langsamer oder rascher vor sich geht, so wird die Farbe entsprechend heller oder dunkler, reiner oder unreiner. Endlich verändert sich dieselbe mit jedem Tag des Verhängens. Eine Probe, welche sechs Tage verhängt war, hat ein anderes Ansehen als eine solche, welche nur drei oder eine solche, welche neun Tage im Oxydirraum war; sogar noch, wenn das fertige Stück über die heissen Trockencylinder geht, verdüstert sich die Farbe, was für sich allein schon erklärt, warum ein Fleck immer schöner ausfällt als ein Stück von 50 Meter. Offenbar bezeichnet das Naphtylaminviolet nicht, wie das Anilinschwarz, das Ende eines chemischen Processes, sondern nur die Uebergangsstufe eines solchen, welche jede Gelegenheit benutzt, sich dem eigentlichen Endpunkte der Reaction zu nähern, ein Umstand, welcher so viele Unsicherheiten, so viele Unzuträglichkeiten mit sich bringt, dass er die praktische Ausführung im Grossen bedenklich in Frage stellt.

Wie schon früher erwähnt, geben Naphtylaminsalze mit Oxydationsmitteln sehr schöne violette Verbindungen, welche Piria Naphtameïn nannte, während H. Schiff sie als Oxynaphthylamin bezeichnete.

Man hat vielfach versucht, diese violette Naphtalinfarbe in der Färberei oder im Zeugdruck zu verwenden, aber ohne Erfolg, und zwar hauptsächlich, weil die Farbe nach

dem Fixiren auf dem Faserstoffe nicht so lebhaft ist wie in Lösung.

Blumer-Zweifel glaubt diesen Uebelstand dadurch vermeiden zu können, dass er den Farbstoff, ähnlich wie Anilinschwarz, auf die Faser entwickelt, und verfährt dabei in folgender Weise: In einem Liter eines geeigneten warmen Verdickungsmittels werden 30 Gramm Naphtylaminchlorhydrat gelöst und nach dem Erkalten 15 Gramm Kupferchloridlösung von 51° B. zugesetzt. Mit dieser Mischung werden Leinen- oder Baumwollenstoffe bedruckt; für das Färben lässt man das Verdickungsmittel weg und vermindert die Menge des Kupferchlorid um ein Viertel. Die so behandelten Stoffe werden nun 2 bis 3 Tage in Oxydationskammern gebracht, die auf 25° erwärmt sind. Hierbei oxydirt — wie Blumer-Zweifel annimmt, unter Mitwirkung des Ozon — das Kupferchlorid des Naphtylamin, auf welches es in Lösung ohne Wirkung ist. Hat sich die Farbe genügend entwickelt, so werden die Stoffe mit warmem Wasser oder mit Seifenwasser gewaschen; ist das Wasser alkalisch, so wird das Violet röthlich; ist das Wasser angesäuert, so wird es bläulich.

Ueber vorstehendes Verfahren hat nun A. Scheurer nähere Untersuchungen angestellt. Die angegebene Farbe färbt demnach bei gewöhnlicher Temperatur die mit ihr behandelten Stoffe in wenigen Tagen matt violet-braun (puce). In einem Fixirungstrockenraum, bei einer Temperatur von etwa 30° und in feuchter Atmosphäre erfolgt die Oxydation des Stoffes binnen 36 Stunden. Nach dieser Oxydation zeigen die Farbstoffe eine schmutzig violette Färbung. Verdünnte Alkalien, namentlich kochende Seifenlösung, entwickeln dieselbe zu einem Violet, das sich kaum mit einem schlechten Krappviolet vergleichen lässt. Zinnsalz bewirkt eine theilweise Entfärbung und liefert, in kochender Lösung angewendet, ein grauliches Olivengrün. Schweflige Säure giebt in der Wärme wie in der Kälte grau, das bei Einführung der Säure in die Fixirungskammer sehr rein und je nach der Dauer der Reaction mehr oder weniger hell ist. Verdünnte Essigsäure scheint ohne Wirkung zu sein; doppelt chromsaures Kali zieht die Farbe

mehr in Braun (puce) und ähnlich wirkt Chlorkalk, der mit seinem 40fachen Gewichte Wasser angemacht ist. In beiden Fällen wird die ursprüngliche Farbe durch kochende Seifenlösung oder verdünnte Säure nicht wieder hergestellt. Die Oxydirung des Naphtylaminsalzes erfolgt sehr gut in einer feuchten Atmosphäre, namentlich in Gegenwart von Zeugen, deren Beizen Essigsäure entwickeln. Diese Beobachtung führte dazu, die Fixirung in verschiedenen, aber stets mit Wasserdampf gesättigten Atmosphären zu versuchen. In einem Trockenraum, der mit Essigsäuredämpfen angefüllt ist, findet die Reaction besser in der Kälte als in der Wärme statt und erreicht nach 36 Stunden ihr Ende. Nach der Operation ist die Faser eisengrau gefärbt; in der Kälte chlorirt nimmt sie die Nüance an, die man bei der gewöhnlichen Fixirung erhält; durch kochende Seifenlösung genommen, erhält sie eine Farbe, die einem schönen Krappviolet gleich steht. Das Licht wirkt wie Chlor und zwar in kurzer Zeit; durch sechsstündiges Aussetzen im Sonnenlicht wird die Farbe schon geschwächt und zwar ohne dass sie sich durch Seife wieder herstellen liesse.

Das Violet widersteht der Einwirkung der Essigsäure und der Alkalien, ebenso verändern verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure die Nüance nicht merklich, in mässig concentrirtem Zustande angewendet, bläuen sie dieselbe. Führt man in die Fixirungskammer Salzsäure ein, so erhält man ein helleres Violet als sonst. Durch die günstige Einwirkung der Essigsäure wurde Scheurer veranlasst, dieselbe direkt in den Farbsatz zu bringen, indem er anstatt des Chlorhydrat des Naphtylamins das essigsaure Salz anwendete. Ein damit gedruckter Stoff lieferte aber nach dem Fixiren nur ein graues Violet. Es ist demnach zur Erzeugung des Violet die gleichzeitige Einwirkung von Salzsäure und Essigsäure nothwendig. Die Essigsäure scheint dabei in eigenthümlicher Weise auf die Oxydation zu wirken, vielleicht sie zu verlangsamen oder theilweise zu verhindern. Da die Lebhaftigkeit der Farbe von einer unvollständigen Oxydirung des Farbstoffes abhängt, so ist es wenig wahrscheinlich, dass dieselbe in der Zeugdruckerei jemals wird grosse Dienste leisten können.

Schönere Farbstoffe erhält man aus dem Binitronaphtalin unter Mitanwendung geeigneter Reductionsmittel. Die erste und hauptsächlichste Bedingung ist die Reindarstellung des Binitronaphtalins. Troost bereitete dasselbe anfangs dadurch, dass Naphtalin nach und nach in rauchende Salpetersäure eingetragen wurde. Die Masse erhitzt sich dabei und entwickelt reichlich rothe Dämpfe. Ausser diesem Uebelstande und einem erheblichen Säureverlust ist bei diesem Verfahren auch der Nachtheil, dass man Di- und Trinitronaphtalin erhält, welches oft noch mit Nitronaphtalin vermischt ist, und dass man daher das Produkt nachher noch reinigen muss, z. B. mit Alkohol.

Man erhält schon besseres Resultat, wenn man die rauchende Salpetersäure nach und nach zum Naphtalin fliessen lässt, welches in einem äusserlich abgekühlten Gefässe enthalten ist. Es entsteht dann weniger Tinitronaphtalin, aber man verliert noch sehr viel Säure. Dieses Verfahren ist aber ebenfalls technisch nicht geeignet, wogegen die folgende Methode durchaus empfohlen werden kann. Man bereitet zunächst Nitronaphtalin, indem man das Naphtalin mit einer Mischung gewöhnlicher und rauchender Salpetersäure von 44° B. behandelt, welche in einem abgekühlten Gefässe enthalten ist, so dass eine Erhitzung und die Entwickelung salpetriger Dämpfe vermieden wird. Die Säure, welche schon einmal benutzt worden ist, kann wieder brauchbar gemacht werden, indem man concentrirte Säure hinzufügt, so dass die Mischung wieder die hinreichende Stärke erlangt. Die krystallinische Masse, welche durch Einwirkung der Säure auf das Naphtalin in der Kälte erzeugt worden ist, lässt man abtropfen und bringt sie dann in höchst concentrirte Salpetersäure von 50° B., die ebenfalls in einem abgekühlten Gefässe enthalten ist. Sie zertheilt sich hier wie gebrannter Kalk in Wasser und verwandelt sich in eine blassgelbe krystallinische Masse, welche den ganzen Raum des Gefässes ausfüllt. Diese Masse ist, wenn man sie gut abgekühlt hat, reines Binitronaphtalin. Die Salpetersäure von 50° B. muss eigens dargestellt werden, denn die rauchende Salpetersäure des Handels

zeigt nur 48° B. und kann die stärkere Säure nicht ersetzen.

Der Farbstoff, welchen Z. Roussin beim Erhitzen von Binitronaphtalin mit Zink und Schwefelsäure bei 200° gewonnen und für Alizarin angesehen hatte, erhielt, nachdem die Verschiedenheit beider Farbstoffe festgestellt war, von E. Kopp den Namen Naphtazarin, um gleichzeitig seinen Ursprung aus dem Naphtalin und seine Aehnlichkeit mit Alizarin anzudeuten. Man erhält denselben in der Art, dass man in einer 2 Liter fassenden Porcellanschale 400 Gramm concentrirte Schwefelsäure, der 40 Gramm rauchende zugesetzt werden, im Sandbade auf 200° C. erhitzt, und trägt in Portionen von 5 Gramm 40 Gramm Binitronaphtalin abwechselnd mit kleinen Mengen Zink, wovon man im Ganzen 10 bis 15 Gramm verbraucht, ein. Die Temperatur darf nur wenige Grade über 200° steigen und soll nicht unter 195° sinken. Ein heftiges Aufbrausen begleitet die Reaction, welche beendet ist, sobald eine Probe der Flüssigkeit sich in kochendem Wasser mit violetter Farbe löst und die filtrirte Lösung beim Erkalten schleimige Farbstoffflocken abscheidet. Man kocht mit 1 Ko. 600 Gramm Wasser auf und filtrirt heiss durch ein Faltenfilter von einer meist bedeutenden Menge einer nicht näher untersuchten schwarzen Substanz, welche bei wiederholtem Auskochen noch neue Mengen Farbstoff liefert. Aus dem Filtrat scheidet sich der Farbstoff gallertartig aus. Man wäscht ihn gut aus, trocknet und sublimirt in einem grösseren Porcellantiegel, wobei ein Theil der Substanz verkohlt. Auch so noch bleibt die Ausbeute an sublimirtem Farbstoff dem angewandten Binitronaphtalin gegenüber sehr gering. Bei niedriger Sublimationstemperatur erhält man nur kleine rothbraune Krystalle; bei etwas höherer aber bilden sich lange, den ganzen Tiegel durchsetzende Nadeln von ungemein lebhaftem grünen Metallglanz, die sich häufig zu federbartähnlichen Formen zusammenlagern.

Nach Persoz lässt sich die Umwandlung des Dinitronaphtalins sogar ohne Anwendung reducirender Mittel beim gesteigerten Erhitzen der Schwefelsäure (auf 300°) ausführen;

doch ist hierbei eine Reduction durch schweflige Säure, welche sich aus der Oxydation eines Theils der Substanz entwickeln könnte, nicht ausgeschlossen.

Das Naphtazarin steht zum Alizarin, mit welchem es verwechselt wurde, in naher Constitutionsbeziehung und kann als das Alizarin der Naphtalinreihe bezeichnet werden*).

Das Naphtazarin trägt in vielen Reactionen, in seinen farbigen Fällungen, dem Anfärben der Beizen, sowie Lösungsmitteln gegenüber eine gewisse Familienähnlichkeit mit dem Alizarin zur Schau, nur sind die Farbentöne, namentlich des sublimirten Farbstoffes, von denen, welche Alizarin zeigt, so verschieden, dass man über die frühere Verwechselung beider erstaunt. Mit Baryt- und Kalkwasser erhält man schön violetblaue Fällungen; Thonerde giebt einen carmoisinrothen, basisch essigsaures Blei einen blauen, Eisenoxyd einen schwarzen Niederschlag. Ammoniak löst das Naphtazarin mit himmelblauer, beim längeren Stehen röthlich violet werdender Farbe; concentrirte Schwefelsäure giebt in der Kälte eine prachtvoll fuchsinrothe Lösung, aus der Wasser rothe Flocken fällt. In kochendem Wasser ist es nur schwer löslich, leichter mit rother Farbe in Alkohol, woraus es sehr gut krystallisirt.

Beim Verwandeln des Dinitronaphtols mit Cyankalium bildet sich nach Hlasivetz neben Naphtylpurpursäure gleichzeitig Indophan, ein blauer, indigoähnlicher Körper. Eine von Sommaruga ausgeführte Untersuchung ergab, dass folgende Methode, das Indophan rein zu gewinnen, die beste sei. Man bringt in einen geräumigen Kolben 30 Gramm Dinitronaphtol, dazu etwa 2 Liter Wasser, erhitzt bis zum Sieden und trägt so viel Aetzammoniakflüssigkeit ein, bis man eine vollständige Lösung erzielt hat. In diese tröpfelt man die heisse concentrirte Lösung von 45 Gramm reinem Cyankalium. In etwa 10 Minuten ist die Reaction beendet. Man bringt sofort alles auf ein gut durchlassendes Filter und wäscht den Niederschlag, der zurückbleibt, so lange mit siedendem Wasser,

---

*) $C_{10}H_4 \begin{matrix} O''_2 \\ (OH)_2 \end{matrix}$ Dioxynaphtachinon $C_{14}H_6 \begin{matrix} O''_2 \\ (OH_2) \end{matrix}$ Dioxyanthrachinon (Alizarin).

bis dieses ungefärbt abläuft. Das Präcipitat erscheint nun als ein violetter Schlamm mit prächtig grünem Metallglanze, ist jedoch keineswegs rein, sondern ein Gemenge von freiem Indophan und dessen Kaliumverbindung. Um reines Indophan zu gewinnen, wird nun der Niederschlag vom Filter genommen, in einem Kolben mit sehr verdünnter Salzsäure erhitzt, wieder filtrirt und so lange gewaschen, bis im Filtrat keine Salzsäure mehr nachzuweisen ist. Soll die Kaliumverbindung dargestellt werden, so wird das gut ausgewaschene Rohpräparat ebenso in einem Kolben mit wässeriger Kalilauge erhitzt, filtrirt und bis zum Aufhören der alkalischen Reaction gewaschen. Ebenso erzeugt man aus einem Schwamm von reinem Indophan durch Behandlung mit Natronlauge die Natriumverbindung.

Diese beiden Verbindungen sind es vornehmlich, die so indigoähnlich aussehen. Bei der trockenen Substanz tritt der starke Kupferschimmer immer noch schöner hervor. Das reine Indophan ist von violetter Farbe und hat einen grünen Metallglanz. Im Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff ist das Indophan unlöslich, nur in Schwefelsäure und warmem Eisessig löst sich die Verbindung ziemlich leicht, auch geschmolzenes Naphtalin löst, wenn gleich nicht viel, auf. Die Lösungen sind purpurroth. Aus keiner jedoch scheidet sich der Körper krystallinisch ab, noch ist er nach Art des Indigo sublimirbar. Salpetersäure verwandelt ihn in einen braunrothen Körper, der sich in Alkalien mit rothbrauner Farbe löst, der kein Nitro-, sondern ein Oxydationsprodukt zu sein scheint. Das Indophan mit Kalk und Eisenvitriol zu reduciren, gelang nicht; mit alkoholischer Kalilösung erwärmt, verwandelt es sich in einen dunkelgrünen Körper. Im weiteren Verlaufe der Reaction erhält man braungelbe Lösungen, die beim Absättigen humusartige Körper fallen lassen.

N a p h t a l i n s ä u r e bereitet man aus 12 Gewichtstheilen Naphtalin, 89 Gewichtstheilen saurem chromsaurem Kali und 109 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure. Das Naphtalin wird in der concentrirten Schwefelsäure gelöst und sodann vorsichtig in kleinen Portionen das Kaliumdichromat

zugesetzt. Die Masse wird dann in Wasser gelöst. Uebersättigt man sodann die siedende Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, und lässt noch etwa eine Viertelstunde lang sieden, so schlägt sich sämmtliches Chromoxyd nieder und man erhält eine schön gelbroth gefärbte Flüssigkeit. Versetzt man nun das Filtrat mit Salz- oder Schwefelsäure im Ueberschuss, so erhält man einen reichlich flockigen Niederschlag mit einer prächtig carmoisinrothen Substanz (den Naphtalincarmin). Die von Vorstehendem abfiltrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade abgedampft. Zuerst scheidet sich Glaubersalz, dann Kochsalz aus; die Mutterlauge liefert Naphtalinsäure.

Die Farbstoffe aus dem Anthracen.

Das Anthracen ist von Dumas und Laurent im Steinkohlentheer entdeckt und als Paranaphtalin beschrieben, später von Laurent Anthracen genannt worden. Anderson, der es näher untersuchte, zeigte, dass es mit einem von Fritsche beschriebenen Kohlenwasserstoffe identisch ist. Das Anthracen findet sich in dem hochsiedenden Theile des Steinkohlentheeres; auch erhält man dasselbe beim Durchleiten eines Gemenges von Benzol und Styrol durch glühende Röhren und bei der Reduktion des Alizarins und verwandter Farbstoffe mittelst glühenden Zinkstaubes.

Das Anthracen kommt nur, wie schon vorerwähnt, im Steinkohlentheer vor, der allerdings nur wenige Procent enthält.. Bei der Destillation desselben geht es seines hohen Siedepunktes wegen erst mit den letzten Antheilen der Schweröle über oder bleibt, wenn die Destillation nicht weit genug getrieben wurde, im Pech zurück. Ja, wenn man nur so weit destillirt, dass der Rückstand seine breiige Consistenz beibehält, so kann man denselben als Schmiermittel verwenden, und in der That kommt solches unter dem Namen Green Grease in den Handel. In demselben ist eine ziemliche Menge Anthracen enthalten und es wurde daher früher von den Alizarinfabrikanten in grossen Mengen gekauft und auf Anthracen verarbeitet.

Die Gewinnung und vollständige Reindarstellung ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden.

Greiff presst die letzten Antheile des bei der Theerverarbeitung erhaltenen Destillates, wodurch er eine schmutzig grünliche Masse erhält, die viel Anthracen enthält. Man

giesst die dickflüssige Masse auf ein dichtes Tuchfilter und lässt vollständig abtropfen, was mehrere Tage in Anspruch nimmt. Die zurückbleibende Masse presst man am besten zwischen warmen Pressplatten, bis man harte, trockene Kuchen erhält, welche weiter gereinigt werden. Das ablaufende schwere Oel enthält noch ziemlich viel Anthracen gelöst. Die weitere Reinigung, um ein Produkt vom Schmelzpunkte des Anthracen zu gewinnen, ist etwas umständlich, doch erhält man schon nach dem ersten Umkrystallisiren aus leichtem Theeröl ein fast weisses Produkt.

Günstiger in Bezug auf die Reinheit des Produktes gestalten sich die Verhältnisse, wenn man zur Darstellung des Anthracens Asphalt oder Pech verwendet. Der Punkt, bis zu welchem die verschiedenen Theerdestillerien abtreiben, ist verschieden, je nachdem der Fabrikant für härteres oder weicheres Pech Verwendung hat. Es ist deswegen leicht erklärlich, dass in den weicheren Pechsorten Anthracen enthalten ist, dessen Menge jedoch nach der Natur und der Bezugsquelle des Peches wesentlich differirt. Wenn man das Pech in einem eisernen Kessel erhitzt und dafür sorgt, dass die abgehenden Dämpfe keinen Widerstand finden, so erhält man ein Sublimat von Anthracen. Am besten verfährt man in der Weise, wie bei der Sublimation des kohlensauren Ammoniaks oder des Salmiaks. Das so erhaltene Anthracen ist leichter rein darzustellen, als das aus den schweren Oelen erhaltene. Das nach der Sublimation zurückbleibende Asphalt ist härter und spröder geworden und wenig verkäuflich; hat man zu weit erhitzt, so bleibt Kohle zurück.

Um das Anthracen aus Pech, resp. Asphalt zu erhalten, verfährt man auch in der Art, dass man dasselbe mit Hülfe von überhitztem Dampf in einer Gasretorte destillirt; die Dämpfe werden durch ein weites, nur wenig aufsteigendes Rohr auf dem kürzesten Wege zuerst in ein Zwischengefäss geleitet, aus dem die darin condensirten rohen Anthracenmassen abgeleitet werden können. Aus diesem Zwischengefäss werden die nicht condensirten Gase durch eine geräumige Kühl-

vorrichtung in einen Gasbehälter oder in's Freie geleitet, oder direkt zur Heizung benützt.

J. Gessert benutzt die bei der Steinkohlentheerdestillation zuletzt übergehenden dickflüssigen Produkte, welche häufig zu Wagenschmiere verwendet werden und in England unter dem Namen Green Grease bekannt sind. Diese Produkte bestehen aus schwerem Oel, etwas Naphtalin und circa 20 % Anthracen. Im Ganzen beträgt der Gehalt des Steinkohlentheers an Anthracen circa $^3/_4$—1 %.

Zur Darstellung des Anthracens bringt man jene breiigen Produkte zunächst auf eine Centrifugalmaschine und lässt so viel wie möglich von dem beigemischten Oele abschleudern. Den Rückstand, der noch immer sehr viel Oele enthält, erwärmt man auf circa 40° und bringt ihn in eine starke hydraulische Presse, welche wo möglich wie die Oelpresse heizbare Platten hat. Hier wird der grösste Theil der Oele entfernt und das in Kuchen zurückbleibende rohe Anthracen enthält nun circa 60 % reines Anthracen. Ebenso kann man sich zur Darstellung des Rohanthracens mit Vortheil einer Filterpresse bedienen; man giebt die auf 30 bis 40° erwärmte breiige Masse in den Montejus und presst ihn in die Filter, und erhält so direkt ein Produkt von circa 60 % Reingehalt. Die Anwendung einer Filterpresse ist besonders zu empfehlen zur Verarbeitung von Oelen, welche nur wenig Anthracen enthalten und die noch so dünnflüssig sind, dass sie nicht auf die Centrifuge gebracht werden können. Das so erhaltene rohe Anthracen bildet eine grünliche, ziemlich trockene Masse. Zur weiteren Reinigung wird dieselbe mit leichtem Theeröle oder Petrolnaphta behandelt, ausgekocht und erkalten lassen, oder durch Durchsickernlassen extrahirt. Das leichte Oel nimmt auch das im Rohanthracen enthaltene Naphtalin (sehr wenig), sowie den Rest des schweren Oeles fort, und zurückbleibt reines Anthracen, welches mit dem Benzol genetzt ist. Dies wird ausgeschleudert und in einen Kessel gebracht und bis zum Schmelzen erhitzt. Es destilliren hierbei die letzten Reste des leichten Oeles und zurückbleibt eine grünlich weisse, paraffinartige Masse von schön krystallinischem Bruche, welche

circa 95 % reines Anthracen enthält, und einen Schmelzpunkt von 205 bis 208° zeigt. — Durch Sublimation dieses Produktes erhält man das reine Anthracen in kleinen weissen Blättchen, welche einen Schmelzpunkt von 215° zeigen.

E. F. R. Lucas nimmt die Destillation von Pech zur Gewinnung von Anthracen in Cupelliröfen, die mit Condensatoren verbunden sind, vor. Wenn kein Oel mehr übergeht, lässt man die Herdflamme über die zurückgebliebene Kohle in den Ofen streichen, um diese in Coaks zu verwandeln. Das erhaltene Destillat wird mit einem Mineralöle vermischt, erhitzt, abkühlen gelassen und die sich abscheidende, halbfeste Masse in hydraulischen Pressen gepresst. Der erhaltene feste Presskuchen besteht hauptsächlich aus Chrysen und Anthracen; man trennt beide von einander durch Wiederauflösen in einem Mineralöl und Auskrystallisiren des Chrysens.

Versmann unterwirft das bei der Destillation des Steinkohlentheers zurückbleibende Pech noch einer weitergehenden Destillation, zuletzt bei sehr hoher Temperatur, dass es vollständig zerstört und zu Coaks verwandelt wird. Hierdurch gewinnt man noch mehrere Procente Anthracen, so dass sich die Ausbeute des Steinkohlentheers auf das Fünffache steigert.

C. F. R. Lucas lässt die Dämpfe der schweren Theeröle, welche bei 200° bis 360° übergehen, durch Röhren oder Retorten gehen, die bis auf Rothgluth erhitzt sind. Um die erhitzte Oberfläche noch zu vermehren, hat man zuvor Stücke von Ziegelsteinen in die Röhren oder Retorten gethan. Das gewonnene Oel wird der Destillation unterworfen und das nach 360° übergehende besonders gesammelt, gekühlt, gepresst. Die Presskuchen sind rohes Anthracen. Das flüssige Oel, das bei dieser Destillation gewonnen wird, wird wiederum durch die rothglühenden Röhren oder Retorten geleitet und eine neue Quantität Anthracen daraus gewonnen.

Um die Anthracenausbeute zu erhöhen, schlägt P. Curie vor, zu den übrigen Rohstoffen vor der Destillation Schwefel zu setzen. Versetzt man Steinkohlentheer mit etwa dem halben Volumen Schwefelkohlenstoff, so wird sämmtlicher freie Kohlenstoff pulverig ausgeschieden; wird von der decantirten Flüssig-

keit der Schwefelkohlenstoff abgeblasen und versetzt man die Flüssigkeit dann mit leichtem Petroleumöle, so scheidet sich der Gesammtgehalt an braunem Asphalt ab; während die überstehende Flüssigkeit nach dem Abblasen des Petroleumbenzins ein tief orangegelbes klares Oel bildet, welches neben Naphtalin auch Anthracen u. s. w. enthält. In ähnlicher Weise kann man Steinkohlenpech von den kohligen und Asphalt-Antheilen trennen, und da hiervon befreite Theerprodukte leichter zu fractioniren sind und weniger auf Kosten der höheren Kohlenwasserstoffe vergast werden, so liesse sich ein ähnliches Verfahren vielleicht auch in der Technik zur Darstellung des Anthracens benützen. Schwefelkohlenstoff und Petroleumbenzin lassen sich schon bei niedrigen Temperaturgraden immer wieder gewinnen, der Verlust dürfte namentlich in den von E. F. Richter in Berlin construirten Apparaten zur Entfettung der Oelsaat mit Schwefelkohlenstoff unwesentlich sein. Setzt man zum Steinkohlentheer direkt Petroleumbenzin, so bildet der sich ausscheidende Asphalt mit dem freien Kohlenstoff und einem Theile der Schweröle eine zähe, schwer zu behandelnde Masse; durch Zusatz eines Gemisches von Schwefelkohlenstoff und Petroleumbenzin zum Theer wird ein Theil des braunen Asphalt in Lösung gehalten.

Bei der Reinigung verfolgt man den Weg, den schon Berthelot einschlug und der im Wesentlichen aus 3 Theilen besteht: aus fractionirter Destillation, Behandeln mit Lösungsmitteln, Sublimation.

Bei der fractionirten Destillation muss man den Siedepunkt des Anthracens, der etwa bei 360° liegt, also mit dem des Quecksilbers zusammenfällt, berücksichtigen, und nur das auffangen, was zwischen 340° bis 360° C. gewonnen wird. Das Produkt wird dann nochmals der Destillation unterworfen und alle Kohlenwasserstoffe, die unter 350° übergehen, entfernt. Der Rest wird dann durch Lösungsmittel weiter behandelt, die allerdings je nach Qualität und Quantität der verunreinigenden Stoffe in verschiedener Weise in Anwendung gebracht werden müssen: meist sind es Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Petroleumäther und Kohlenwasserstofföle der verschiedensten

Art. Sie alle lösen Anthracen, die Kohlenwasserstofföle um so mehr, je höher ihre Siedepunktstemperatur liegt; aber gewisse im Rohanthracen vorkommende Verunreinigungen werden in ungleich grösserer Menge gelöst, z. B. das Phenanthren, das schon von kaltem Schwefelkohlenstoff und von heissem Alkohol in ziemlich grosser Menge aufgenommen wird. Behandelt man also das Rohanthracen mit kaltem Schwefelkohlenstoff oder kochendem Alkohol und lässt erkalten, damit sich aufgelöstes Anthracen wieder abscheide, so hat man in der Lösung, wenn Phenanthren vorhanden war, dieses in ziemlicher Menge aufgelöst. Man kann es somit durch Filtration entfernen. Berthelot wendet zur Reinigung Benzine an, deren Siedepunkt zwischen 120 bis 150° liegt, löst kochend das unreine Anthracen und presst das bei der Erkaltung ausgeschiedene aus. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation geht er zum Alkohol als Lösungsmittel über. Eine einzige Krystallisation aus Alkohol liefert das Anthracen fast rein, sehr hübsch krystallisirt in rhomboidalen Blättchen; indessen zeigt sich auch dann noch das Anthracen häufig von gelber Farbe und entbehrt oft auch jener violetten Fluorescenz, die das vollständig reine Anthracen charakterisirt. Zum Zwecke vollständiger Reinigung muss man die Krystallisationen aus Alkohol wiederholen und schliesslich sublimiren. Die Sublimation kann in folgender Weise bewerkstelligt werden. Man nimmt eine Retorte und füllt sie bis zum zehnten Theile mit der Substanz. Bei einer Temperatur, die weniger höher als der Schmelzpunkt des Anthracens ist, fängt letzteres an zu sublimiren und setzt sich langsam im Halse der Retorte an. Sehr vortheilhaft ist es, durch eine Bunsen'sche Wasser- oder Sprengel'sche Quecksilberluftpumpe einen luftverdünnten Raum herzustellen, da in letzterem die Sublimation schneller und ohne Zersetzung verläuft. Man sieht, dass die Berthelot'sche Methode ziemlich umständlich ist, und Berthelot sagt selbst: „La purification de ce carbure est très-difficile.“ Nichtsdestoweniger ist man in der Technik im Wesentlichen darauf hingewiesen, so dass also nicht der kleinste Theil der Fabrikation in der Reinigung des Rohstoffes besteht. Hat

man grössere Mengen von rohem, noch mit öligen Substanzen verunreinigtem Anthracen zu reinigen, so lässt sich dies durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Alkohol (seiner relativ geringeren Löslichkeit wegen) nur mit grossem Zeit- und Müheverlust ausführen. Auch Sublimation jener unreinen Masse ist bei grösserer Quantität nur schwer auszuführen; am besten gelingt die Reinigung durch folgende Operation: In einer geräumigen Retorte wird Anthracen vorsichtig bis zum beginnenden Sieden erhitzt, die Retorte mit einer grossen tubulirten Glasglocke oder einem ähnlichen irdenen Gefässe, dessen Bodenöffnung mit einem feinen Drahtgitter geschlossen ist, in Verbindung gesetzt. Nun bläst man mittelst eines starken Blasbalges einen kräftigen Luftstrom in die Retorte und treibt auf diese Weise das Anthracen in ganz erstaunlich kurzer Zeit fast vollständig rein und trocken ab. Es verdichtet sich in der Glocke als schwach gelbliche schneeartige Masse. Dieselbe Menge Anthracen, zu deren Reinigung durch Umkrystallisiren oder Sublimiren auf gewöhnliche Weise einige Tage erforderlich sind, erhält man nach dem vorerwähnten Verfahren in ebensoviel Stunden; dabei bekommt man das Anthracen in einer ganz pulverigen Form, in der es besonders leicht Oxydationsmitteln zugänglich ist. Auch Anthrachinon, aus rohem Anthracen dargestellt, kann auf diese Weise als hellgelbes, den Schwefelblumen ähnliches Pulver erhalten werden; nur verstopft Anthrachinon den Hals der Retorte leichter, als Anthracen, was durch entsprechende Vorsichtsmaassregeln zu beseitigen ist.

Caspers befreit das Rohanthracen so viel als möglich durch Pressen von seinen öligen Beimengungen und vermengt dann mit etwa seinem eigenen Gewichte Paraffinöl bei 12 bis 15° C.; der grösste Theil der Beimengungen, wie Naphtalin, Phenol, Cresol u. A., geht in Lösung, während das Anthracen als Schlamm zu Boden sinkt. Man zieht die Lösung ab, wäscht den Bodensatz mehrmals mit einem leichten Paraffinöle (stets bei 15° oder einer niedrigeren Temperatur) und zuletzt Methylalkohol, presst den sorgfältig gewaschenen Rückstand und erhitzt ihn schliesslich auf 100° C., um ihn vollständig

zu trocknen. Das resultirende trockene Produkt enthält 85 bis 90 % bei 190° C. schmelzendes Anthracen. Eine weitere Reinigung des Anthracens wird durch Schmelzen und Erhitzen bis auf 205° C. zuwege gebracht; das Produkt ist eine dunkelgrüne, krystallinische Masse, die 95 bis 97 % Anthracen enthält. Sublimirt man schliesslich dieses zweite Produkt, so wird reines Anthracen in kleinen, weissen oder lichtgelben Schuppen erhalten. Enthält das Rohanthracen bei höheren Graden schmelzende Beimengungen, wie Chrysen, Pyren u. s. w., so werden die Paraffinwaschungen bei solcher Temperatur vorgenommen, dass das Anthracen in Lösung geht, während Chrysen u. s. w. zurückbleiben; Abkühlen der abgezapften Lösung auf 15° bringt das Anthracen zum Abscheiden und die fernere Verarbeitung ist dann, wie oben erwähnt.

Vollkommen reines durch Sublimiren bei möglichst niederer Temperatur oder durch Bleichen einer Lösung des Anthracens in heissem Benzol mittelst Sonnenlicht erhaltenes Anthracen ist blendend weiss und besitzt eine blauviolette Fluorescenz, die aber nur auftritt, wenn jede Spur der gelben Färbung entfernt ist und besonders schön bei den durch Sonnenlicht gebleichten sich zeigt. Es krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 180° (Laurent), 213° (Berthelot), beginnt aber schon früher in Blättchen zu sublimiren. Bei ungefähr 360° destillirt dasselbe nicht ohne partielle Zersetzung. Im Wasser ist das Anthracen völlig unlöslich.

Versmann hat durch Versuche festgestellt, in welchen Mengen reines Anthracen bei einer Temperatur von 15° gelöst wird, von Alkohol (bei verschiedenen specifischen Gewichten), ferner von Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Benzol, Petroleum, und hat die gelöste Menge des Anthracens in Gewichtsprocenten angegeben; diese mögen als besonders wichtig hier folgen:

Es löst	Gewichtsprocente Anthracen bei 15°
Alkohol (spec. Gewicht 0,800) . .	0,591
(„ „ 0,825) . .	0,574
(„ „ 0,830) . .	0,491
(„ „ 0,835) . .	0,475

	Gewichtsprocente Anthracen bei 15°
Alkohol (spec. Gewicht 0,840) . .	0,460
(„ „ 0,850) . .	0,423
Aether	1,175
Chloroform	1,736
Schwefelkohlenstoff	1,478
Eisessig	0,444
Benzol	1,661
Petroleum	0,394

Beim Ankauf von Rohanthracen, das gewöhnlich einen grünlich pulverförmigen Körper von äusserst durchdringendem Geruche darstellt, kommt es auf die Ermittelung des Gehaltes an, und man bedient sich dazu mehrerer Methoden. Zuerst kann man zweckmässig den Schmelzpunkt des Rohmaterials bestimmen und im Allgemeinen annehmen, dass es um so reiner ist, je mehr sich der Schmelzpunkt dem des reinen Anthracens, nämlich 213° nähert. Meistens liegt aber der Schmelzpunkt weit niedriger, und so schmolzen aus England früher bezogene, durchschnittlich 40 % Rohanthracen enthaltende Massen meist schon zwischen 150 bis 160°, da sie leicht schmelzende Kohlenwasserstoffe, besonders das für sich schon bei 100° schmelzende Phenanthren in grosser Menge enthielten.

Zur Untersuchung nimmt man von dem fraglichen Produkt 5 bis 10 Gramm, legt dieselben sorgfältig in Filtrirpapier und zwischen dicke Lagen von demselben, und bringt dies dann in eine Presse zwischen zwei vorher erwärmte Platten. Nachdem genügend gepresst ist, wiegt man das zwischen den Falten zurückgebliebene Anthracen. Dann kocht man es mit einer bestimmten (immer gleichen) Menge Alkohol aus, lässt es erkalten und filtrirt nach dem Erkalten, wäscht den Rückstand mit kaltem Alkohol nach, trocknet ihn und bestimmt ihn als reines Anthracen. Zur Controle macht man auch eine Schmelzpunktbestimmung des so gereinigten Produktes und wird bei derselben gewöhnlich 210° finden. Bei einiger Uebung liefert diese Methode sehr gute Vergleichszahlen und ist zur Werthbestimmung, resp. Controle sehr zu empfehlen.

J. T. Brown prüft das Rohanthracen auf folgende Weise: 50 Gramm davon werden mit Petroleumäther (ca. 250 Gramm) in einem Mörser fein zerrieben, die Masse dann auf ein gewogenes Filter gebracht und bei 60 bis 80° getrocknet. Den Gewichtsunterschied giebt die Menge der Unreinigkeiten, die sich im Petroleumäther lösten. Das Anthracen wird in gewöhnlicher Weise in Anthrachinon übergeführt.

In England ist die Alkoholprobe (alcohol test) sehr gebräuchlich. Sie liefert ebenso, wie die Schmelzbestimmung, nur annähernde Resultate, ist aber leicht und schnell ausführbar. Bei dieser Probe erhitzt man 20 Gramm Rohanthracen mit 150 C.-C. starkem Alkohol, lässt bis 15° C. erkalten, filtrirt und wäscht das ungelöst Gebliebene mit Alkohol von derselben Stärke, bis die ganz durchgelaufene Flüssigkeit 400 C.-C. beträgt. Dasselbe wird dann bei 100° getrocknet, vom Filter abgenommen und gewogen; das gefundene Gewicht mit 5 multiplicirt, giebt den Procentgehalt an. Man bringt darauf eine kleine Probe der ungelöst gebliebenen Masse in eine am unteren Ende frei ausgezogene und zugeschmolzene Glasröhre, senkt dieselbe in Schwefelsäure und bestimmt, indem man die Schwefelsäure erhitzt, die Temperatur, bei welcher sie wieder zu erstarren beginnt; das Mittel dieser beiden Bestimmungen wird dann als der mittlere Schmelzpunkt angenommen. — An diesem Verfahren ist auszusetzen, dass der Alkohol eine gewisse Menge Anthracen auflöst, und dass er der Masse das vorhandene Chrysen nicht entzieht. Das Gewicht des letzteren mag zwar in gewissem Grade das durch Auflösung in Alkohol verloren gegangene Anthracen ausgleichen; auf eine genaue Bestimmung des Gehaltes der Masse an reinem Anthracen ist aber bei diesem Verfahren nicht zu rechnen.

Bei der Schwefelkohlenstoffprobe bringt man 10 Gramm des Rohanthracens in ein Fläschchen, giesst 30 C.-C. Schwefelkohlenstoff dazu, verkorkt das Fläschchen, schüttelt tüchtig um, lässt etwa eine Stunde lang stehen und bringt dann den Inhalt des Fläschchens auf ein Filter, indem man den Trichter mit einer Glasplatte bedeckt. Man giesst in das Fläschchen wieder 30 C.-C. Schwefelkohlenstoff und spült es

damit aus, indem man auch diese Flüssigkeit auf das Filter giesst. Sobald die Flüssigkeit abgelaufen ist, nimmt man das Filter aus dem Trichter heraus, faltet es rasch zusammen, legt es zwischen Löschpapier und setzt es der Wirkung einer Presse aus, so dass der noch in dem Filter zurückgebliebene Schwefelkohlenstoff möglichst ausgepresst wird. Man trocknet dann bei 100°, nimmt die Masse vom Filter ab, wiegt sie und multiplicirt das gefundene Gewicht mit 10. Der Schmelzpunkt der Masse wird darauf ebenso bestimmt, wie bei der Alkoholprobe. Die Schwefelkohlenstoffprobe dürfte noch weniger zuverlässig sein, als diese, da der Schwefelkohlenstoff ca. 2% Anthracen auflöst und die Verdunstung desselben, wenn die Probe von verschiedenen Chemikern ausgeführt wird, fast unvermeidlich in verschiedenem Maasse erfolgt.

E. Luck wandelt, um den Anthracengehalt im käuflichen Rohanthracen, im Theer, Pech u. s. w. zu bestimmen, dasselbe in Anthrachinon um. Luck fand, dass reines Anthracen genau die theoretische Menge Anthrachinon liefert, wenn es in Eisessig gelöst, kochend mit der 3- bis 4fachen Menge Chromsäure behandelt wird, dass reines Anthrachinon in essigsaurer Lösung mit der 3- bis 4fachen Menge Chromsäure zwei Stunden lang gekocht, nach dem Verdünnen mit Wasser die ursprüngliche Menge Anthrachinon liefert, und endlich, dass die das Anthracen begleitenden oder dasselbe verunreinigenden Verbindungen bei hinreichend lang fortgesetzter Oxydation durch Chromsäure schliesslich alle in Säuren oder überhaupt in solche Körper übergeführt werden, welche in alkalischen Flüssigkeiten löslich sind und sich hierdurch von Anthracen trennen lassen. Es gilt dies ebenso für Phenantren, Chrysen u. s. w., wie für Paraffine, sogenannte Brandharze. Auf Grund dieser Ermittelungen ist zur Anthracenbestimmung in dem Laboratorium der Alizarinfabrik von Meister, Lucius und Brüning in Höchst nachstehendes Verfahren in Anwendung: Man löst etwa 1 Gramm des zu untersuchenden Anthracen in 55 C.-C. Eisessig bei Siedhitze in einem Kochfläschchen und trägt nach und nach in kleinen Portionen eine Lösung von 10 Gramm Chromsäure in 5 C.-C. Wasser und 5 C.-C. Essigsäure ein, so

aber, dass die Flüssigkeit nicht aufhört schwach zu kochen. Man fährt so fort, bis dauernd eine deutlich gelbgrüne Farbe eintritt oder bis nach längerem Kochen ein auf eine blanke Silbermünze gebrachter Tropfen nach einigen Minuten einen röthlichen Flecken (von chromsaurem Silber) erzeugt. Man lässt dann erkalten, verdünnt allmälig mit 150 C.-C. Wasser, filtrirt nach einigen Stunden, wäscht das Chinon auf dem Filter zuerst mit Wasser, dann mit heisser, sehr verdünnter Kalilauge, dann nochmals mit Wasser aus, trocknet bei 100° und wägt. Nach dem Wägen entfernt man schnell das Chinon vom Filter, wägt letzteres zurück und erfährt so das Nettogewicht des erhaltenen Anthrachinons, zu welchem noch 0,01 Gramm addirt werden müssen, weil nach Luck's Versuchen nach dem Arbeiten mit den oben vorgeschriebenen 150 C.-C. Wasser und 150 C.-C. Eisessig genau diese 10 Milligramme Chinon in dem Filtrat gelöst bleiben. — Häufig enthält die käufliche Chromsäure Blei. In diesem Falle müsste das Anthrachinon nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkali auch mit einer heissen Lösung von essigsaurem Ammoniak behandelt werden.

R. Lucas fand, dass bei Verwendung von 10 Gramm Chromsäure zur Oxydation von 1 Gramm Rohanthracen, das erhaltene Anthrachinon bei einigen Proben wegen unzureichender Oxydation nicht rein war, indem er aber die Menge der Chromsäure auf 15 Gramm erhöhte und drei Stunden lang kochte, erhielt er als Endergebniss der Probe immer reines Anthrachinon.

Versmann bemängelte Luck's Methode, weshalb letzterer nach Verbesserungen gesucht hat. Um reines Anthrachinon zu erhalten, müsse die Oxydation völlig perfekt sein; dazu gehöre, dass nach mindestens halbstündigem Kochen, vom letzten Chromsäurezusatz an gerechnet, die Chromsäure nicht mehr reducirt wird, sondern sich durch Färbung und sonstige Reaktionen nach dieser Frist noch erkennen lässt. Bei reineren Proben wird man zwei bis drei Stunden, bei Verunreinigungen mit anderen Chinonen mehrere Stunden brauchen. Behandelt man indessen das durch Oxydation mittelst Chrom-

säure in Essigsäurelösung erhaltene Chinon in alkalischer Flüssigkeit mit Kaliumhypermanganat, so werden die fremden Chinone zerstört, reines Anthrachinon nicht angegriffen. Man verfährt so: Das mit Wasser gewaschene Chinon wird vom Filter vorsichtig in eine kleine Porzellanschale gespritzt, etwa 1 bis 2 C.-C. Natronlauge zugesetzt und dann mit 1 C.-C. concentrirter Chamäleonlösung unter Umrühren etwa 5 Minuten gekocht. Verschwindet hierbei die grüne oder rothe Färbung der Flüssigkeit, so wird der Chamäleonzusatz erneuert, bis nach 5 Minuten langem Kochen die Flüssigkeit stark roth gefärbt bleibt. Man lässt dann etwas erkalten und setzt tropfenweise verdünnte Schwefelsäure bis zu stark saurer Reaction zu. Die Manganoxyde schafft man durch vorsichtigen Zusatz von Oxalsäure fort. Man filtrirt nun, wäscht mit Wasser bis zur neutralen Reaction, behandelt dann mit heisser, sehr verdünnter Natronlauge, wäscht nochmals mit Wasser und trocknet. Ein geringer Antheil Russ im Anthrachinon färbt aber das Anthrachinon grünlich grau; er kann, wenn man will, durch Filtriren der essigsauren Lösung des Anthracens (im Heisswassertrichter) vor der Oxydation weggeschafft werden. Damit das Chinon gut krystallisire, lasse man es über Nacht auskrystallisiren und füge dann erst allmälig das nöthige Wasser zu. Bei sehr unreinem Anthracen verhindern auch die Oxydationsprodukte ein gutes Krystallisiren. Man bringe es in diesem Falle mittelst der Spritzflasche in eine gewogene Platinschale und trockne zuletzt bei 100° auf dem Wasserbade.

Die nächste Operation bei der Alizarindarstellung ist die Ueberführung des gereinigten Anthracens in die Anthrachinondisulfosäure und weiter in das anthrachinondisulfosaure Kalium. Denn so viel auch Patente für die Alizarinfabrikation ertheilt sind, von denen einige auf die Anthrachinonderivate recurriren, so wird doch die oben erwähnte Säure in den Fabriken in grösster Menge behufs der Alizarinfabrikation dargestellt. Man kann dabei zwei Wege einschlagen: entweder das Anthracen in concentrirter Schwefelsäure lösen und dann durch sauerstoffhaltige Körper, z. B.

Chromsäure, dichromsaures Kalium, Salpetersäure, Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd u. s. w. oxydiren; oder man kann auch zuerst das Anthracen durch Oxydation in Anthrachinon überführen und dann in Schwefelsäure auflösen.

Die Bereitung der Anthracendisulfosäure geht in folgender Weise vor sich: Man nimmt 1 Theil Anthracen und 4 Theile concentrirte Schwefelsäure, erhitzt etwa 3 Stunden auf dem Wasserbade und schliesslich noch etwa eine Stunde lang bis 150° C. Ein Beweis für die vollständige Lösung ist der, dass eine Probe in eine grössere Menge Wasser gegeben, sich darin vollständig löst, d. h. keinen Niederschlag von Anthracen mehr giebt. Hat man so die Ueberzeugung gewonnen, dass die Verbindung vollständig vor sich gegangen ist, so wird mit Wasser verdünnt und etwa dreimal soviel gepulverter Braunstein, als man Anthracen verwendete, hinzugesetzt. Durch Kochen wird die Oxydation bewerkstelligt und es resultirt Anthrachinondisulfosäure, zugleich schwefelsaures Manganoxydul, das vollständig in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Dann fügt man Kalkmilch hinzu, und zwar bis zur alkalischen Reaktion. Durch den Kalk wird Manganoxydul ausgefällt und es bildet sich schwerlöslicher schwefelsaurer Kalk, und aufgelöst bleibender anthrachinondisulfosaurer Kalk. Um eine klare und reine Lösung von letzterem zu erhalten, wird filtrirt und der Rückstand ausgepresst. Dann aber muss das Kalksalz noch durch eine entsprechende Menge von kohlensaurem Natron (oder Kali) in das entsprechende Natron- (Kali-) salz übergeführt werden.

Die Lösung des anthrachinondisulfosauren Natriums wird zur Trockne eingedampft und kann dann letzteres durch Schmelzen mit Aetznatron in Alizarin übergeführt werden. Ferner kann man aber auch das reine Anthracen zuerst in Anthrachinon überführen und dann in Schwefelsäure auflösen. Zur Oxydation des Anthracens benutzt man zweifach chromsaures Kali; auch verdünnte Salpetersäure. Anthracen wird in heisser Essigsäure gelöst, die zweifache Menge doppeltchromsaures Kali und die dreifache concentrirte Schwefelsäure zugesetzt. Die Chromsäure wird sofort unter Erwärmung re-

ducirt und man unterstützt dann den Process noch durch Erhitzen auf einem Wasserbad, bis die Lösung eine tiefgrüne Farbe annimmt. Dann wird durch Wasserzusatz Anthrachinon gefällt und zur weiteren Verarbeitung ausgewaschen, getrocknet und sublimirt. Anthracen in Eisessig aufgelöst, kann auch durch Salpetersäure (von 1,3 spec. Gewicht) oxydirt werden. Ein Theil der Essigsäure wird, nachdem die stürmische Oxydation vorüber ist, abdestillirt und der Rückstand durch Sublimation gereinigt. Ein Theil des reinen Anthrachinons wird dann in 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure durch längere Behandlung in der Wärme aufgelöst, die überschüssige Schwefelsäure durch Kalk neutralisirt und der resultirende anthrachinondisulfosaure Kalk wie oben in das entsprechende Natriumsalz umgesetzt.

Chr. Girard's Verfahren besteht im Wesentlichen darin, die rauchende Schwefelsäure durch wasserfreies Natriumbisulfat, entweder für sich allein oder mit englischer Schwefelsäure gemischt anzuwenden. Um die Sulfosäuren des Anthracens oder Anthrachinons darzustellen, werden 10 Ko. Anthrachinon, 12 Ko. wasserfreies Natriumbisulfat und 40 Ko. englische Schwefelsäure von 66° B. unter Druck auf 260 bis 270° C. 5 bis 6 Stunden lang erhitzt. Auf einen Trichter gebracht, bleibt das Natronsalz krystallisirt zurück, während die Säuren ablaufen.

C. Rumpf stellt das Anthrachinon durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Theil Anthracen und 4 bis 5 Theilen Braunstein bis 200° dar. Das Anthrachinon wird als Sublimat erhalten.

Ein ähnliches Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon und Alizarin liessen sich F. Bayer, F. Weskott und A. Siller in England patentiren. Reines Anthracen wird mit Braunstein, etwa 4 bis 5 Theile des letzteren auf 1 Theil des ersteren, der Destillation unterworfen. Das dabei entstandene Anthrachinon wird, unter Anwendung von Wärme in rauchender Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Kreide neutralisirt, der Niederschlag wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen, die Lösung von anthrachinondischwefelsaurem Kalk mit Soda

vermengt, das gebildete in Lösung bleibende Natronsalz vom kohlensauren Kalk durch Absetzenlassen und Dekantiren getrennt, die Natronsalzlösung unter Zusatz von Aetznatron zur Trockene eingedampft und der Rückstand bis zu dem Punkte geschmolzen, wo eine Probe in Wasser gelöst blau-violet erscheint. Man löst, nachdem dieses Stadium erreicht ist, die Masse in Wasser und scheidet aus der Lösung mittelst irgend einer Säure das Alizarin ab.

A. Henniges beschreibt (in Dingler's Journal CCXXI p. 351) eine Methode der Darstellung von Anthrachinon durch Einwirkung von Chlorkalklösung und einem Metallsalz auf Anthracen. Das Anthracen, welches zu den Versuchen diente, enthielt 40 % sublimirtes Anthracen. A. Henniges vermischte dasselbe mit 10 % Manganchlorür, erwärmte die Mischung und liess langsam Chlorkalklösung zufliessen. Durch das im Chlorkalk enthaltene Chlorcalcium und Kalkhydrat wurde Manganoxyd gefällt, welches sich, gleichmässig vertheilt, auf dem Anthracen niederschlug und die Uebertragung des Sauerstoffes aus dem Chlorkalke auf das Anthracen bewirkte. Nach dreistündiger Einwirkung war alles Anthracen oxydirt. Das Metalloxyd wurde durch verdünnte Schwefelsäure ausgezogen und das Rohchinon durch Sublimation gereinigt. Das Produkt ist chlorhaltig, doch scheint es, dass das Chlor nicht im Anthrachinon selbst enthalten ist, dass sich vielmehr ein chlorhaltiges Nebenprodukt bildet, durch welches das Anthrachinon verunreinigt ist. Statt des Manganchlorürs wurden noch andere Metallchloride mit ähnlichem Erfolge angewendet. Platinchlorid, Kobaltchlorid, Eisenchlorid und Kupferchlorid, auch salpetersaure Salze wurden versucht. Durch Einwirkung gleicher Theile Anthracen und salpetersauren Eisens bei 100° C. war die Umwandlung in Anthrachinon in zwölf Stunden vollzogen. Dieses Produkt war durch Nitroprodukte verunreinigt. Endlich versuchte A. Henniges die Oxydation des Anthracens durch Braunstein und verdünnte Schwefelsäure zu bewirken. Die Reaction begann lebhaft und wurde später durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Nach zwölf Stunden war alles Anthracen in Anthrachinon umgewandelt. Aus 100

Gramm Anthracen erhielt man 110 Gramm Anthrachinon. A. Henniges machte diese Versuche in der Hoffnung, eine billigere Oxydationsmethode aufzufinden, als die bis jetzt fast in allen Alizarinfabriken übliche durch Oxydation von chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Die Oxydation mit Chlorkalk und ein Metallsalz ist für die Technik nicht empfehlenswerth, weil die beigemengten Chlorprodukte die Reinigung des Antrachinons sehr erschweren und sich nicht in Alizarin umwandeln lassen. Die Methode der Oxydation durch Metallchlorid hat den Nachtheil, dass sie eine zu geringe Ausbeute an reinem Anthrachinon liefert. Die Ausbeute des durch salpetersaures Eisen dargestellten Rohchinons an sublimirtem Anthrachinon ist auch etwas niedrig, und ist auch ausserdem wohl anzunehmen, dass die sich als Nebenprodukte bildenden Nitrokörper dieselben Nachtheile verursachen als die Chlorprodukte. Die Oxydationsmethode durch Schwefelsäure und Braunstein hat diese Nachtheile nicht. Das Anthrachinon ist rein und die Ausbeute genügend. Der einzige Einwand gegen dieses Verfahren könnte nur der sein, dass sich dieses Rohchinon nicht auf nassem Wege reinigen lässt. Eine Reinigung durch Sublimation mag wohl technische Schwierigkeiten haben, doch bezweifelt A. Henniges nicht, dass sich dieselben beseitigen lassen können.

Das Anthrachinon ist als das erste, wichtige Anthracenderivat, das man zur Alizarinfabrikation nöthig hat, anzusehen; es bildet gelbe Nadeln, die in Aether und Alkohol, reichlicher in Benzol löslich sind, bei 273° C. schmelzen aber bei niedrigerer Temperatur zu sublimiren anfangen, bei höherer Temperatur aber unzersetzt überdestilliren. Einer weitergehenden Oxydation widersteht das Anthrachinon lange und wird auch von Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie gar nicht angegriffen, eine Eigenschaft, die zur quantitativen Bestimmung des Anthrachinons und somit auch des Anthracens neuerdings benutzt worden ist.

Aus dem Anthrachinon kann nun weiter dargestellt werden:

Dibromanthrachinon *),
Dichloranthrachinon **),
Dinitroanthrachinon ***),
Anthrachinonmonosulfosäure †),
Anthrachinondisulfosäure ††).

---

*) Entsteht durch Einwirkung von Brom auf Anthrachinon bei 100°, leicht aber wenn man 1 Theil Tetrabromanthracen mit 2 Theilen Kaliumbichromat und 5 bis 6 Theilen Salpetersäure (1,4 spec. Gewicht) erwärmt, bis kein Brom mehr entweicht, verdünnt mit Wasser, wäscht aus und krystallisirt das erhaltene Produkt aus Benzol. Es bildet hellgelbe Nadeln, löst sich wenig in Alkohol, leichter in Benzol und Chloroform. Schmelzendes Kalihydrat verwandelt es in Alizarin.

**) Entsteht durch Behandeln des Tetrachloranthrachinons mit Oxydationsmitteln. Es besteht aus gelben Nadeln, ist schwerer in Aether und Alkohol, etwas besser in Benzol löslich. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird Alizarin erhalten.

***) 15 Theile Anthracen werden in ein heisses Gemenge von 500 Theilen Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht und 2500 Theilen Wasser unter heftigem Schütteln eingetragen, dann einige Zeit gekocht und die ausgeschiedene Masse aus viel Alkohol umkrystallisirt. Es krystallisirt aus Steinkohlenöl in langen gelben Nadeln oder flachen nadelförmigen Blättchen und bildet mit Anthracen, Reten und andern Kohlenwasserstoffen gefärbte Verbindungen.

†) Diese Säure entsteht neben der Bisulfosäure beim Erwärmen des Anthrachinons mit Schwefelsäure und bildet sich überwiegend, wenn man auf 1 Theil Anthrachinon 2 bis 3 Theile Schwefelsäure anwendet und bis auf 250° C. erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrt die Masse, da die Sulfosäure in Schwefelsäure wenig löslich ist. Aus dem Bariumsalze gewonnen bildet sie gelbe, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die sich etwas weniger in Säuren lösen. Das Bariumsalz ($C_{14}H_7O_2(SO_3)_2Ba + H_2O$) bildet gelbe in Wasser schwer lösliche Krystalle; das Natrium- und Calciumsalz ist dagegen leichter löslich. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird sie zuerst in Monoxyanthrachinon und dann in Alizarin verwandelt.

††) Anthrachinondisulfosäure entsteht beim Erwärmen von Anthrachinon; Bichloranthracen und Bibromanthracen mit Schwefelsäure, oder durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die aus Anthracen und Schwefelsäure bei 150° entstehenden Sulfosäuren und durch Oxydation der Bichloranthracenbisulfosäure. Man erhitzt Anthrachinon mit ungefähr dem 5fachen Gewichte Schwefelsäure bei 260° bis das Gemenge sich vollständig in Wasser löst, verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Baryt oder Kalk und gewinnt die entsprechenden Salze der Sulfosäure durch Eindampfen der Filtrate. Die Anthrachinondisulfosäure bildet gelbe in Wasser lösliche Krystalle; wird

Alle diese Anthrachinonderivate liefern beim Behandeln mit Aetzkali oder Aetznatron auf 250 bis 270° C. Alizarin, allerdings noch verunreinigt durch gewisse organische Stoffe. Die Masse wird in Wasser gelöst und durch irgend eine Säure (z. B. Salzsäure, Schwefelsäure) das Alizarin aus seiner Verbindung in gelbrothen Flocken gefällt, die am besten durch Sublimation, sonst auch durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden können. In den Fabriken wird fast durchgehends das Alizarin aus anthrachinondisulfosaurem Kalium durch Schmelzen mit Aetzkali dargestellt, und liegt dem Process folgende theoretische Formelgleichung zu Grunde:

$C_{14}H_6(SO_3K)_2O_2$	$+ 2KOH =$	$C_{14}H_6(OH)_2O_2$	$+ 2SO_3K_2$
Anthrachinondisulfosaures Kalium	Aetzkali	Alizarin	schwefligsaueres Kalium.

Unter den echten rothen Farbstoffen nimmt das Krapproth den ersten Rang ein. Bedeutende Flächen Landes waren in der Schweiz, dem Elsass, in Frankreich, Holland und anderen Ländern mit der Krapppflanze (Rubia tinctorum) bebaut, in deren Wurzeln eigenthümliche Verbindungen, sogenannte Glycoside enthalten sind, die sich, bei deren Behandlung mit Säuren oder Alkalien, in Traubenzucker und Alizarin (resp. Traubenzucker und Purpurin) spalten.

Das Alizarin, denn nur mit diesem hat man es bei der Krapprothfärberei besonders zu thun (da das Purpurin nur von einem gewissen nüancirenden Einfluss ist) stellt, aus Alkohol auskrystallisirt, morgenrothe Prismen dar, von der chemischen Zusammensetzung:

$$C_{14}H_8O_4 + 3H_2O = C_{14}H_6(OH)_2(O_2)'' + 3H_2O,$$

die beim Erhitzen auf 100° die drei Molecüle Krystallwasser verlieren, dabei rein roth werden, bei höherer Temperatur aber in schönen orangerothen Nadeln unzersetzt sublimiren. Im kalten Wasser ist es nur unbedeutend löslich, doch färbt es das damit in Berührung gebrachte Wasser gelb; etwas mehr

---

aus der concentrirten Lösung durch Schwefelsäure gefällt. Die Salze sind goldgelb, ihre Lösungen gelbroth und leichter löslich als die der Monosulfosäure. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird erst Oxyanthrachinondisulfosäure und dann neben Anthrachinon Alizarin erhalten.

ist es löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol und Aether, Holzgeist, Benzin, Petroleum, Terpentinöl, Glycerin, Essigsäure. — In concentrirter Schwefelsäure von 66° B. löst sich das Alizarin ohne Zersetzung auf und kann diese Lösung bis auf 200° C. ohne merkliche Umsetzung erhitzt werden. Aus der Lösung wird das Alizarin durch Wasser ausgefällt. Es verhält sich gegen Basen wie eine schwache zweibasische Säure, ist in Alkalien mit Purpurfarbe löslich und wird aus dieser Lösung durch Kalk- und Barytsalze als blaue Calcium- und Bariumverbindung gefällt. Alaun- und Zinnsalze geben schöne rothe Niederschläge (Krapplacke); Eisenoxydsalze violetschwarze Niederschläge. Auf dieser Eigenschaft des Alizarins, unlösliche Metallverbindungen zu bilden, beruht die Anwendung des Krapps zur Färberei und Druckerei. Mit Thonerde gebeizte Zeuge werden durch Krapp tiefroth, durch Eisensalze violetschwarz gefärbt.

Das künstliche Alizarin wird, wie bereits erwähnt, meistens durch Schmelzen des anthrachinondisulfosauren Natriums mit Alkalihydraten (Aetzkali oder Natron) gewonnen. Es ist dies die schwierigste Operation in der Alizarinfabrikation. Man verwendet auf 3 Theile des trockenen anthrachinondisulfosauren Natriums 2 bis 3 Theile festes Aetznatron und schmilzt etwa 1 Stunde lang bis etwa 270° C. Die Masse ist erst gelbroth, dann blau, und geht endlich in das violette des Alizarinalkali über*). Proben werden von Zeit zu Zeit herausgenommen und im Wasser gelöst, und es wird dann untersucht, ob durch Säurezusatz ein reichhaltiger Niederschlag von Alizarin erzeugt wird. Ist letzteres der Fall, so wird die ganze Masse in Wasser gelöst und durch Säurezusatz das Alizarin gefällt. Es setzt sich, während gleichzeitig schweflige Säure und Kohlensäure frei wird, in braungelben Flocken ab, die ausgewaschen werden und dann in Teigform (en pâte), gewöhnlich mit 15 % Trockensubstanz in den Handel kommen.

*) Einige Fabrikanten fügen der Masse in kleinen Mengen 5 bis 10 % Kaliumchlorat zu, wodurch ein mehr violettstichiges Alizarin erhalten wird, ohne Zweifel dadurch, dass sich eine gewisse Menge Purpurin neben dem Alizarin gebildet hat.

J. Brönner und H. Gutzkow behandeln das Anthracen in der Kälte oder auch bei erhöhter Temperatur mit seinem doppelten Gewichte einer Salpetersäure von 1,3 bis 1,5 spec. Gewicht, waschen das neue Produkt mit Wasser und lösen es, gereinigt oder ungereinigt, in der erforderlichen Menge Schwefelsäure. Man erwärmt zur besseren Lösung und setzt die erforderliche Menge eines Quecksilbersalzes, z. B. des salpetersauren Quecksilberoxyduls oder Oxydes hinzu. Nachdem sich der Farbstoff gebildet hat, wird derselbe durch kaltes oder kochendes Wasser, oder Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Alaunlösung, wässerige Alkalien oder durch sonstige Mittel in Lösung gebracht, doch wenn nöthig, zur vollständigen Entwickelung des Farbstoffes vor der Lösung noch mit Alkalien behandelt. Dann können die Lösungen eingedampft oder durch Säuren niedergeschlagen oder durch Sublimation auf andere Weise gereinigt werden. Je nach der Wahl der angewendeten Oxydationsmittel oder deren Menge, oder der Höhe der Temperatur bei der Darstellung bildet sich ein Farbstoff, der sich in Alkohol, Aether u. s. w. mit gelber oder ein solcher, der sich darin mit rother Farbe löst. Nach einem neueren Patente wenden die Vorbemerkten zur Darstellung des Alizarins aus dem Anthracen folgendes verbesserte Verfahren an: Das Anthracen wird in oben angegebener Weise durch oxydirend wirkende Substanzen in Oxyanthracen verwandelt, letzteres durch Sublimation gereinigt und daraus Alizarin dargestellt, indem man es mit concentrirter Natron- oder Kalilauge auf 200 bis 250° erhitzt. Dazu wird etwa das doppelte Gewicht an Natron oder Kalilauge angewendet, nach Beendigung der Reaktion mit Wasser verdünnt, das Alizarin mittelst einer Säure niedergeschlagen, dann filtrirt und so lange ausgewaschen, bis alle Säure entfernt ist.

Nach Meister, Lucius und Brüning wird gereinigtes zwischen 207 und 210° schmelzendes Anthracen in Thon- oder emaillirten Eisengefässen mit $^1/_4$ seines Gewichtes Kaliumbichromat und 12 Gewichtstheilen Salpetersäure von 1,05 spec. Gewicht etwa 3 Stunden lang erhitzt. Das resultirende Rohanthrachinon wird in 6 Theilen kochender Salpetersäure von

1,5 spec. Gewicht gelöst; man ist vollständiger Lösung sicher, wenn eine Probe nach Abkühlen kein Anthrachinon absetzt. Das gewaschene und getrocknete Monoanthrachinon wird mit 9 bis 12 Gewichtstheilen Aetznatronlösung von 1,3 bis 1,4 spec. Gewicht in geeigneten Gefässen auf 170 bis 220° C. erhitzt. Das Erhitzen wird eingestellt, wenn eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Salzsäure keine weitere Vermehrung an Niederschlag mehr zeigt. Die abgekühlte Masse wird in kochendem Wasser gelöst, filtrirt und der Farbstoff aus dem heissen Filtrat durch eine Säure niedergeschlagen. Der braungelbe Niederschlag kann nach dem Auswaschen sogleich zu Färbezwecken verwendet werden. Reines Alizarin kann man durch Extraction mit Aether u. s. w. erhalten. Der am Filter bleibende Rückstand der alkalischen Masse, hauptsächlich aus Anthrachinon bestehend, kann wieder nitrirt und so weiter verarbeitet werden. Die saure Mutterlösung des Mononitroanthrachinons und der Säure, welche durch Condensiren der beim Oxydiren des Anthracens zu Anthrachinon sich verflüchtigenden Dämpfe gewonnen wird, können natürlich wieder benützt werden.

Auerbach und Gessert liessen sich folgendes Verfahren patentiren: Anthrachinon wird mit concentrirter Schwefelsäure stark erhitzt, das Produkt mit Wasser verdünnt und mit einem Aetzkali oder mit einem Alkalicarbonat neutralisirt. Die Masse enthält dann neutrale Sulfate der angewendeten Alkalien und saure Sulfate derselben. Die ersteren werden durch Filtration oder Krystallisirung abgeschieden. Die letzteren durch weiteren Zusatz von Soda oder Pottasche neutralisirt. Das neutralisirte Produkt wird dann mit Aetznatron oder Aetzkali auf 150 bis 250° erhitzt, bis eine bläuliche oder rothe Farbe entsteht und dann durch Zusatz einer Säure Alizarin oder Isopurpurin gefällt.

Nach A. Gauhe wird möglichst reines Anthracen mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure auf 240 bis 260° C. erhitzt, bis beim Verdünnen einer Probe mit Wasser kein Niederschlag mehr erfolgt. Die Menge der anzuwendenden Schwefelsäure ist um so kleiner, je reiner das Anthracen ist;

wird gewöhnliche concentrirte Säure verwendet, so bedarf es der 10- bis 20fachen Menge Anthracens, von rauchender Schwefelsäure dagegen nur die 3- bis 10fache. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit ihrem 15- bis 20fachen Volumen Wasser versetzt und mit Aetzkalk oder kohlensaurem Kalk neutralisirt. Nachdem die Flüssigkeit, welche nun das Kalksalz der Anthracensulfosäure enthält, filtrirt worden ist, wird sie mit kohlensaurem Natron gefällt. Das so erhaltene Natronsalz der Anthracensulfosäure wird mit seinem 2- bis 3fachen Gewicht Anthracen oder Alkali oder einem Gemisch beider auf 180 bis 260° C. erhitzt, bis eine Probe beim Lösen in kochendem Wasser nicht mehr eine intensivere Farbe erhält. Dann wird die Masse in kochendem Wasser gelöst und mit Schwefel- oder Salzsäure gefällt. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen.

Von den verschiedenen Methoden zur Ueberführung von Anthracen in Alizarin hat man sich in der Praxis im Allgemeinen an diejenige gehalten, welche im englischen Patente von Graebe, Liebermann und Caro vom 25. Juni 1869 beschrieben ist. Dieselbe beruht auf der Oxydation des Anthracens zu Anthrachinon, Behandeln des Anthrachinon mit concentrirter Schwefelsäure zur Gewinnung von Bisulfoanthrachinonsäure, Ueberführung der Bisulfoverbindung in das entsprechende Natronsalz und Schmelzen des letzteren mit Natronhydrat, wobei sich Alizarin bildet. Die Ueberführung des Anthracens in Anthrachinon ($C_{14}H_8O_2$) geschieht gewöhnlich durch zweifach-chromsaures Kali und Schwefelsäure; manche Fabrikanten lassen hierbei, namentlich gegen das Ende der Operation, auch etwas Salpetersäure mit einwirken. Das Anthracen und das Bichromat werden innig mit einander vermischt und es wird die Schwefelsäure in verdünntem Zustande nur allmälig zugegeben. Im Grossen wird die Operation in mit Bleiblech ausgefütterten Bottichen unter Einleiten von Dampf vorgenommen. Durch Beifügung von Essigsäure zum Gemisch von Bichromat und Anthracen geht zwar die Reaction bedeutend glatter von statten, allein diese Säure wird wohl nur da angewendet werden, wo sie billig zu haben ist.

Je nachdem man Essigsäure nimmt oder nicht, muss auch die Menge der Schwefelsäure abgeändert werden. Ad. Ott bediente sich im Kleinen des folgenden Verfahrens: 1 Theil Anthracen wurde mit $2^1/_2$ Theil Kaliumbichromat vermischt, hierzu wurden 4 Theile Holzessigsäure gegeben und, nachdem eine Zeitlang erhitzt worden war, wurden 6 Theile englische Schwefelsäure, mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, allmälig zugefügt. Ott erhitzte die Flüssigkeit im Wasserbad bis keine Reaction mehr stattfand. Die Ausbeute war der theoretischen fast gleich. Casimir Nienhaus hat versucht, ob sich nicht auch Anthrachinon bilde, wenn man statt Schwefelsäure Salpetersäure anwendet, und dabei ein schmieriges Produkt erhalten, welches durch Behandlung mit Schwefelsäure salpetrige Säure entwickelte, allein durch momentanes Zusammenbringen mit rauchender Schwefelsäure sofort in ein körniges Produkt überging, welches sich als reines Anthrachinon zu erkennen gab. Das hieraus dargestellte Alizarin zeigte die nämlichen Eigenschaften, wie solches, welches auf gewöhnliche Weise bereitet war.

Nienhaus giebt an, folgende Verhältnisse angewendet zu haben: 100 Theile Anthracen, 25 Theile Kaliumbichromat und 12 Theile Salpetersäure von 1,05 spec. Gewicht.

Das aus käuflichem Anthracen dargestellte Anthrachinon bedarf gewöhnlich noch einer Reinigung. Diese wird auf die Weise vorgenommen, dass man das Rohanthrachinon bei etwa + 70° C. in gusseisernen Gefässen in concentrirter Schwefelsäure löst und so lange erhitzt, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt. Hierauf wird es mit Wasser aus der Lösung gefällt, gut ausgewaschen, ausgepresst und in einer Kammer bei einer Temperatur von + 50° C. getrocknet. So gereinigt bildet das Anthrachinon ein grünlich-graues, unfühlbares Pulver. Besitzt man das nach vorerwähntem Verfahren erhaltene Anthrachinon, so ist der erste Schritt zur Darstellung von Alizarin die Ueberführung des Anthrachinon in Bisulfoanthrachinonsäure: $C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2$. Diese wird gewonnen durch Auflösen von 1 Theil Anthrachinon in 4 bis 5 Theilen Nordhäuser Schwefelsäure und Erhitzen des Gemisches auf + 270 bis

290° C. Es ist hierbei wichtig, so rasch wie möglich zu verfahren, und die Temperatur nicht über die gegebenen Grenzen zu steigern, weil sich sonst ziemliche Mengen von Phtalsäure bilden. Im Grossen hält man die Operation nach 2 Stunden für beendigt. Sie wird am besten in gusseisernen Gefässen vorgenommen. Da bei der hohen Temperatur ziemlich viel Anthrachinon sublimirt, so verbindet man die Gefässe zweckmässig mittelst Leitungsröhren mit einem hölzernen Kasten, wo sich das Sublimat absetzt. Die Angabe, dass durch Zusatz von 1 bis 2 % verdünnter Salpetersäure zur Schwefelsäure dieser Sublimation vorgebeugt werden könne, muss wohl auf einem Irrthum beruhen. Das Produkt der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Anthrachinon stellt nach dem Erkalten eine schwarze pechartige Masse dar. Zur Darstellung von bisulfoanthrachinonsaurem Natrium wird diese mit viel Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit filtrirt, das klare schwach gelblich gefärbte Filtrat mit Kreide gesättigt, wobei schwefelsaurer Kalk sich absetzt und ein Kalksalz der betreffenden organischen Säure entsteht, alsdann wird die filtrirte bräunlichroth gefärbte Lösung mit kohlensaurem Natron zersetzt, wobei sich körniger kohlensaurer Kalk abscheidet. Das bisulfoanthrachinonsaure Natrium $(C_{14}H_6O_2(SO_3N)_2$ sieht in Lösung einer Abkochung von Rothholz ähnlich, durch Abdampfung erhält man bräunliche Krusten. Die Ausbeute betreffend, so erhält man bei richtiger Arbeit aus 1 Theil Anthrachinon beinahe zwei Theile Natriumbisulfosalz d. i. fast die theoretische Menge. Aus dieser Verbindung kann sowohl Alizarin mit Gelbstich als solches mit Blaustich dargestellt werden und zwar auf folgende Weise. Man dampft die Lösung auf 20° B. ein und lässt erkalten. Was sich dann absetzt, giebt bei nochmaliger Behandlung Alizarin mit Blaustich, die Flüssigkeit giebt solches mit Gelbstich. Nach Ansicht der Fabrikanten besteht erstere Verbindung aus bisulfoanthrachinonsaurem Natron, letztere aus dem Monosulfosalz, allein es ist wahrscheinlicher, dass die gelbe Nüance auf Rechnung eines noch nicht näher bekannten gelben Farbstoffes zu setzen ist. Zur Ueberführung in Alizarin wird das Sulfosalz auf eine bestimmte Concentration ge-

setzt und mit Natronhydrat behandelt, wodurch die beiden Säurereste (SO_3H) durch 2 Hydroxyle (HO) ersetzt werden nach der Formel:

$$C_{14}H_6O_2 \left\{ \begin{matrix} SO_3Na \\ SO_3Na \end{matrix} \right. + 2NaOH = C_{14}H_6O_2 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right. + 2(Na_2SO_3)$$

Die Operation wird in gusseisernen mit Rührwerk versehenen Kesseln bei einer Temperatur von + 170° bis 220° C. vorgenommen. Die Kessel befinden sich in Oelbädern; die Arme der Rührwerke sind pflugschaarähnlich geformt. Das feste Natronhydrat wird nur nach und nach zugegeben. Wird zu stark erhitzt, so kann auf Kosten eines Theils der Bisulfoanthrachinonsäure leicht eine Rückbildung zu Anthrachinon und selbst zu Anthracen stattfinden. Diese Körper finden sich dann sublimirt an dem Deckel des Gefässes. Die Dauer der Operation wechselt natürlich je nach der Grösse der in Arbeit genommenen Menge und anderen Umständen. Beim fabrikmässigen Betrieb erhitzt man immer mehrere 24 Stunden. Wenn die blaue Färbung der Schmelze mehr in Violetblau überzugehen beginnt, so nimmt man von Zeit zu Zeit eine Probe heraus, löst sie im Wasser und setzt einige Tropfen Salzsäure hinzu. Scheiden sich nach einigen Minuten reichlich Flocken von Alizarin aus, so ist man jedenfalls dem Zeitpunkte sehr nahe, wo eingehalten werden muss, oder hat ihn schon erreicht. Diess lässt sich dann durch Probenehmen in kurzen Zwischenräumen leicht konstatiren. Nach Beendigung dieser Operation wird der Inhalt mit Wasser aufgenommen und in hölzernen Ständen das Alizarin durch eine Mineralsäure ausgefällt. Hierauf wird es in einer Filterpresse tüchtig ausgesüsst, und damit der aus feinen Flocken bestehende Farbstoff suspendirt bleibe, wird die Masse in einem eigenen Rührapparat einer mehrstündigen Agitation unterworfen, um alsdann als 10 oder 15 % Pâte in den Handel gebracht zu werden.

Reines Alizarin erhält man nach Auerbach, wenn man gewöhnliches Alizarin in Natronlauge löst und dadurch von Verunreinigungen (Anthrachinon, Anthracen u. s. w.) trennt. In die Lösung des Alizarins wird sodann anhaltend Kohlen-

säure eingeleitet, wodurch aus der rothen Flüssigkeit ein röthlicher Niederschlag, bestehend aus Natriumbicarbonat, Alizarin und alizarinsaurem Natron, gefällt wird, während gleichzeitig die Wände des Gefässes mit gelben Krusten von Alizarin sich bedecken. Der Niederschlag, mehrmals mit Wasser gewaschen, liefert durch Zersetzung mit Salzsäure oder Schwefelsäure das Alizarin als schöne orangegelbe Flocken, die sich in Natronlauge mit blauer Farbe lösen; ein unreines, in Natronlauge nicht völlig lösliches Alizarin erhält man aus dem Filtrat durch Zusatz von Säuren.

Was man an dem künstlichen Alizarin auszusetzen hatte, war das Fehlen des Purpurins in demselben.

De Lalande bestreitet in einer längeren Abhandlung, dass das Purpurin das Trioxyanthrachinon sei, für das man es allgemein ansieht, und dass das Atom Sauerstoff mehr, durch welches es sich vom Alizarin unterscheidet, einem Hydroxyl angehört und deshalb in das Molekül des Alizarins durch einfache Oxydation übergeführt werden könnte. Von diesem Gedanken ausgehend unterwarf de Lalande Alizarin, das völlig frei von Purpurin war, der Einwirkung oxydirender Agentien und war so glücklich, das synthetische Purpurin zu erhalten. Zu 8 bis 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure fügt man 1 Theil getrockneten und gepulverten Alizarins und 1 Theil Arseniksäure oder auch Braunstein, man steigert allmälig die Temperatur bis 150 oder 160°, bis ein Tropfen der Mischung, in natronhaltiges Wasser gebracht, die rothe Färbung des Purpurins hervorruft. Dann wird die Masse in eine grosse Menge Wasser geschüttet, der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen, sodann in kalt gesättigter Alaunlösung aufgelöst und durch eine Säure gefällt. Die sich absetzenden Flocken von Purpurin reinigt man durch eine neue Behandlung mit Alaun und lässt schliesslich aus heissem Wasser auskrystallisiren. Die Eigenschaften dieses Körpers gestatten keinen Zweifel an die Identität desselben mit dem natürlichen Purpurin. Beide geben dieselben Färbungen mit Alkalien, lösen sich in den gleichen Reagentien auf und ertheilen auch gebeizten Stoffen die gleichen Farben.

Für die Gewinnung des Purpurins aus Alizarin liess sich F. de Lalande noch eine weitere Reihe von Methoden für Frankreich patentiren:

1) 100 Theile Alizarin werden mit 50 bis 100 Theilen trockener Arsensäure und 800 bis 1000 Theilen Schwefelsäure von 66° B. so lange auf 120 bis 150° C. erhitzt, bis eine herausgenommene Probe mit verdünnter Aetznatronlösung eine hochrothe Färbung giebt, worauf man die flüssige Masse mit dem 20 bis 30fachen Volumen Wasser verdünnt, einige Zeit weiter erhitzt und dann filtrirt. Der zurückgebliebene Rückstand kann nach dem Waschen sogleich zu Färbezwecken verwendet werden.

2) Die Arsensäure kann durch eine gleiche Menge Antimonsäure ersetzt werden, in diesem Falle ist die Temperatur auf 200 bis 220° zu erhöhen. Im Uebrigen wird wie oben verfahren.

3) Als Oxydationsmittel dient Mangansuperoxyd. Man kann die Oxydation hier auch ohne Anwendung von Wärme zu Stande bringen.

4) An Stelle der Arsensäure nimmt man die gleiche Menge Zinnsäure und erhitzt wie im ersteren Falle auf 120 bis 150° C.

5) Das getrocknete und gepulverte Alizarin wird in kleinen Mengen in etwa die zehnfache Menge rauchender, mit Kältemischung umgebener Salpetersäure eingetragen und die ganze Masse in kaltes Wasser geschüttet. Der entstehende Niederschlag wird gesammelt, gewaschen und technisch verwendet.

6) Das in Wasser, kalt oder heiss, suspendirte Alizarin wird mit dem gleichen oder zweifachen Gewichte Kaliumbichromat oder Bleioxyd, Kupfernitrat, Quecksilbernitrat, Eisenchloridlösung von 50° B. oder endlich Eisensulfat behandelt. Es ist hier zuweilen nothwendig, die Temperatur auf 150 bis 250° C. zu erhöhen.

7) 100 bis 200 Theile Alizarinbrei (10% trockenes Alizarin enthaltend) werden mit 10 Theilen Kupfersulfat, 2 Theilen Kaliumchlorat und 100 bis 200 Theilen Kieselsand vermengt; diesen Brei erwärmt man mehrere Tage lang unter fortgesetztem Umrühren auf 30 bis 60° C. Das Produkt wird mit Wasser

gewaschen, um lösliche Beimengungen zu entfernen, und sodann mittelst Aetznatron ausgezogen, aus welchem Auszuge man den Farbstoff durch irgend eine Säure niederschlägt. —

Wird durch einen Auszug von Krappwurzel oder mittelst künstlichen Alizarins roth gefärbtes Gewebe der Einwirkung salpetriger Dämpfe ausgesetzt, so nimmt dasselbe eine äusserst dauerhafte lebhaft orange Farbe an. Der eigentliche Erzeuger dieser bemerkenswerthen Farbe ist das Alizarin, während das Isopurpurin und ganz besonders das Purpurin fast vollständig zerstört werden und nur einen fahlen Schein zurücklassen. Von A. Rosenstiehl angestellte Versuche, den Farbstoff direkt darzustellen, führten zu folgendem Verfahren: Trockenes Alizarin wird in dünner Schicht auf Glas ausgebreitet und mit dem salpetrigen Gase behandelt. Die Alizarinfarbe verändert sich sichtlich, verliert ihr Roth und nimmt leichtes Gelb an; wirft man dieses Produkt in Wasser, so bemerkt man ein Aufschäumen in Folge der Entwickelung eines Gases, dessen Natur noch nicht genügend bekannt ist. Der Körper, der hieraus hervorgeht, färbt die Thonerdebeizen orangegelb. A. Rosenstiehl ist es jedoch nicht gelungen, denselben rein zu erhalten, selbst nicht durch Einwirkung der Dämpfe der rothen rauchenden Salpetersäure*). Die Energie, mit welcher sich dieser Körper mit der gebeizten Faser verbindet, die lebhafte Färbung, die man mit ihm erzielen kann, verleihen ihm einen unbestreitbaren Werth in der Industrie. Das Rohprodukt der Einwirkung der salpetrigen Dämpfe auf Alizarin ist ein Gemenge, das nach der Waschung mit Wasser aus zwei Farbstoffen besteht, von denen der eine die Thonerdebeizen roth, der andere orange färbt. Der erstere ist nicht modificirtes Alizarin, das man durch mehrere Methoden absondern kann: Rosenstiehl hat sich mit Vortheil der Natronlauge bedient, die im Ueberschusse angewandt, das Alizarin auflöst und nur wenig auf das Orange wirkt, dessen alkalische Constitution es

*) Die Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen am Rhein bringt jedoch ein Produkt unter dem Namen Alizarin-Orange in den Handel, das jedoch nichts weiter ist als eben Nitralizarin, dessen industrielle Darstellung dieser Fabrik gelungen ist.

bei Ueberschuss von Natronlauge unlöslich macht. Nachdem man das Natronsalz verschiedene Male in Wasser umkrystallisirt hat, wird es durch eine Säure zersetzt und hierdurch der Farbstoff in Freiheit gesetzt. Dieser wird so lange durch oftmaliges Umkrystallisiren in Chloroform gereinigt, bis die Krystalle beim Färben dieselben Resultate liefern als die Mutterlauge. Das Produkt, im Vacuum bei 100° C. getrocknet, hat bei der Analyse Zahlen geliefert, die der Zusammensetzung des Einfach-Nitralizarins, $C_{14}H_7(NO_2)O_4$, entsprechen. Das Nitralizarin, das aus dem Chloroform krystallisirt, welches sein eigentliches Lösungsmittel zu sein scheint, zeigt sich in Gestalt orangefarbiger Flitter mit grünlichem Schimmer; es ist etwas in heissem Wasser löslich, welches es färbt, sowie in den verschiedenen neutralen Lösungsmitteln, auch in Essig- und Schwefelsäure. Es sublimirt, indem es sich theilweise zersetzt; zu gleicher Zeit bilden sich gelbe Flitter mit grünlichem Schimmer und rothe Nadeln; letztere färben wie das Alizarin; seine alkalische Lösung ist roth bis violet; beim Färben sättigt es die Mordants im destillirten Wasser; fügt man ein Aequivalent essigsauren Kalk hinzu, so wird die Ausbeute etwas vermehrt; der doppeltkohlensaure Kalk schlägt es aus dem Bade vollständig nieder; die Fällung wird durch einen Strom Kohlensäure verlangsamt, welche den einmal gebildeten Kalklack nicht weiter zersetzt. Es verhält sich also nicht so wie das Alizarin, von dem es kommt, sondern nähert sich dem Purpurin, obgleich es mit Basen Verbindungen bildet, die viel beständiger als das Purpurin sind. Die Widerstandsfähigkeit des Kalklackes der Kohlensäure gegenüber erlaubt die Anwesenheit des Alizarins zu erkennen, wenn es mit der Stickstoffverbindung vermischt ist.

Zu diesem Zwecke bereitet man ein Bad von so viel doppeltkohlensaurem Kalk, dass er gerade hinreicht, die beiden Farbstoffe zu fällen und kocht; die Kohlensäure entweicht, die Kalklacke bilden sich; von der vollständigen Fällung überzeugt man sich, indem man ein Stück gebeiztes Zeug hineinhält, welches beim Herausziehen vollkommen ungefärbt erscheinen muss. Dann lässt man einen Strom Kohlensäure durch das

Bad, der das Alizarin in Freiheit setzt; die Gegenwart dieses Farbstoffes erkennt man leicht beim Eintauchen einer gebeizten Probe an den charakteristischen Farben, die es den Mordants ertheilt. Das Nitralizarin färbt Eisenoxyd nahe dem 3 violet $^3/_{10}$ schwarz nach Chevreul's Farbenkreisen und die Thonerde dem 4 orangeroth. Letztere Farbe ist äusserst brillant und gewinnt, wie das Krapproth, durch die Operationen des Avivirens.

Da sich Stickstoffverbindungen durch passende Reductionsmittel leicht in Amidverbindungen überführen lassen, so hat Rosenstiehl Versuche in diesem Sinne angestellt. Er hat die alkalische Lösung des Nitralizarins mit Phosphor behandelt. Die Farbe der Lösung verändert sich allmälig; die Anfangs violette Farbe geht über in Blau, Grün und schliesslich Gelb. Unterbricht man die Operation in dem Augenblicke, wo die Flüssigkeit gerade rein blau ist, so lässt sich ein Stoff abscheiden, der die Thonerde-Mordants granatfarbig färbt; lässt man dagegen den chemischen Process sich beenden, so erhält man eine Substanz, die die Thonerdebeizen catechubraun färbt. Rosenstiehl hat seine Untersuchungen in dieser Richtung nicht weiter ausgedehnt, da es ihm vor Allem nur daran lag, die Zusammensetzung und hauptsächlichsten Eigenschaften des Nitralizarins festzustellen, dessen Bildung unter so besonderen Bedingungen stattfindet. Die Klasse der Stickstoffverbindungen enthält mehrere Körper, die gelbe oder orangefarbige Färbmittel liefern, wie z. B. die Pikrinsäure. Sie haften jedoch nur an Wolle und Seide; das Nitralizarin ist der einzige Repräsentant der Klasse Färbmittel, die sich an die gebeizte Pflanzenfaser haftet, und dieser Eigenthümlichkeit, eine feste und glänzende Farbe zu liefern, wird sie vielleicht dereinst nützliche Anwendungen verdanken. —

Mit dem Namen Anthracenorange bezeichnet R. Böttger einen gelblichrothen Farbstoff, der durch Reduction einer Nitroverbindung des Anthracen gewonnen wird. Diese Nitroverbindung selbst wird dargestellt, indem man 1 Gewichtstheil reines, sublimirtes Anthrachinon mit etwa 16 Gewichtstheilen eines aus gleichen Maasstheilen bestehenden Gemisches von

Schwefelsäure (1,84 spec. Gewicht) und Salpetersäure (1,5 spec. Gewicht) in einem Glaskolben überschüttet und hierauf unter kräftigem Umschütteln ganz schwach, auf etwa 40° C., erwärmt wird. Sobald eine vollkommen klare Auflösung des Anthrachinon eingetreten ist, was innerhalb weniger Augenblicke geschieht, ohne dass eine Spur einer Entwickelung von salpetrigsauren Dämpfen zu bemerken ist, wird die Flüssigkeit in dünnem Strahl ohne Zeitverlust (da bei längerem Digeriren oder stärkerem Erhitzen eine höhere Nitroverbindung in kleinen sandähnlichen Körnchen sich ausscheiden würde) in eine grössere Menge kaltem Wasser geschüttelt. Hier setzt sich die reine Nitroverbindung in voluminösen gelblichweissen Flocken ab, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Benzol schwer, in Aether noch schwerer löslich sind und aus diesen Lösungsmitteln in kleinen, körnigen, beinahe farblosen Kryställchen erhalten werden können. Bei etwa 250° bäckt er zu einer braunen Masse zusammen, woraus in höherer Temperatur allmälig, aber unter theilweiser Verkohlung des Rückstandes, gelbe bis bräunliche Krystalle von ähnlichen Formen, wie die aus Lösungsmitteln erhaltenen sublimiren.

Aus diesem Dinitroanthrachinon gewannen R. Böttger in Gemeinschaft mit Th. Petersen mehrere bemerkenswerthe Abkömmlinge. — Dass dieser Nitrokörper mit Zink und Essigsäure eine rothe Lösung giebt, war schon Fritsche bekannt. Böttger und Petersen wandten zum Reduciren der Nitrogruppen zwei Reagentien an, welche sich überhaupt für ähnliche Fälle besonders empfehlen, nämlich eine kalische Zinnoxydullösung und eine Auflösung von krystallisirtem Natriumsulfhydrat, letztere dem zu gleichen Zwecken gebrauchten Natriumsulfhydrat häufig vorzuziehen. Mit Hülfe dieser oder auch anderer Reductionsmittel verwandelt sich das Dinitroanthrachinon leicht in das entsprechende Diamidoanthrachinon, das Anthracen-Orange. Zu seiner Darstellung bedient man sich am besten einer Auflösung von Natriumsulfhydrat. Beim Erwärmen damit entsteht zuerst eine tief smaragdgrüne Flüssigkeit, aus welcher sich das neue Amid als lebhaft zinnoberrothes Pulver sehr bald ausscheidet. In Weingeist,

Aether, Essigäther und anderen Lösungsmitteln ist es mit hyacinth- bis himbeerrother Farbe mehr oder weniger leicht auflöslich, kaum im Wasser, reichlich in Säuren, namentlich concentrirten; aus verdünnten Säurelösungen scheidet es sich allmälig wieder pulverig ab; seine basischen Eigenschaften sind überhaupt nur schwach. Es schmilzt bei 236° zu einer dunkel kirschrothen Flüssigkeit, mit grünlichem Oberflächenreflex nach dem Erkalten; schon unter dieser Temperatur sublimirt es in prächtigen, granatrothen, oft federförmig vereinigten, flachen Nadeln mit grünlichem Flächenschein. Auch aus Weingeist und Aether krystallisirt es in kleinen Nadeln.

Leitet man salpetrige Säure in die ätherische Lösung des Diamidoanthrachinons, so erfolgt alsbald die Ausscheidung eines zarten, bräunlich-violetten, leicht veränderlichen und in etwas erhöhter Temperatur unter starkem Aufblähen von voluminöser Kohle schwach verpuffenden Pulvers. Die Analysen desselben entsprechen der Formel $C_{14}H_8N_4O_4$. In Weingeist und auffallender Weise schon in Wasser löst sich dieser Körper mit schön violetter Farbe; er ist aber unlöslich in Aether. Wird seine violette wässerige (oder alkoholische) Auflösung gekocht oder längere Zeit in der Kälte stehen gelassen, so fällt ohne merkliche Stickstoffentwickelung neben einem braunen Zersetzungsprodukt regenerirtes Diamid nieder. Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten des Dinitroanthrachinons gegen concentrirte Schwefelsäure, bei deren Einwirkung ein schöner violet-rother Farbstoff in grosser Menge gebildet wird. Zur Darstellung desselben wird Dinitroanthrachinon mit einem Uebermaass englischer Schwefelsäure (etwa 1 Theil in 18 Theilen) aufgelöst und im Sandbade erwärmt. Bei ungefähr 200° beginnt eine mässige Entwickelung von schwefliger Säure; dabei wird die zuerst braungelbe Flüssigkeit tief braunroth. Bei heftiger werdender Reaction entfernt man eine Zeit lang die Wärmequelle; man erwärmt darauf langsam weiter, bis die Flüssigkeit zur Ruhe gekommen ist, und die Entbindung von schwefliger Säure aufgehört hat. Die Masse wird sodann in kaltes Wasser geschüttet; die gefällten dunkelbräunlich-rothen Flocken werden sehr gut ausgesüsst, wiederholt in verdünntem

Alkali aufgelöst und durch Säure wieder gefällt, endlich aus weingeistiger Auflösung durch langsames Verdampfen wieder ausgebracht. Eine schwarze humöse Masse, sowie eine kleine Menge eines ähnlichen aber mit noch mehr blauer Farbe und schwerer in Alkalien (Böttger und Petersen bedienten sich mit gutem Erfolg des Ammons) löslichen Farbstoffes bleibt dabei zurück. Der sehr beständige neue Farbstoff, welcher auch bei Behandlung mit Anthrachinon mit einem Uebermaass von concentrirter Schwefelsäure und wenig Salpetersäure (etwa 16 bis 18 Theilen englische Schwefelsäure und 1 Theil Salpetersäure von 1,50 spec. Gewicht) erhalten werden kann, ist ein wenig mit pfirsichblüthrother Farbe in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform, schwerer in Benzol mit prachtvoll rothvioletter Farbe löslich; er scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln beim langsamen Verdunsten krystallinisch-körnig violetroth, beim schnelleren Verdampfen, namentlich aus Weingeist in violetbraunen, wie gewisse Goldkäfer metallisch-glänzenden Krusten ab. Concentrirte Essigsäure löst ihn mit schön fuchsinrother, concentrirte Schwefelsäure mit tief hyacinthrother; Alkalien auch Ammoniak (weniger lebhaft) mit violetblauer Farbe. Beim Erhitzen schmilzt er zu einer violetrothen Flüssigkeit; eben nur ein kleiner Theil sublimirt violetroth krystallinisch, das meiste verkohlt dabei. Die Analysen entsprechen der Zusammensetzung $C_{14}H_6N_2O_4$. Dieser die Baumwolle auch ohne Beize violet färbende Körper entwickelt mit schmelzendem Aetzkali Ammoniak, die Masse bleibt lange violetblau (Alizarin konnte bislang darin nicht constatirt werden), bis sie sich unter Verkohlung weiter verändert. Bei Behandlung mit Zink und Schwefelsäure tritt allmälige Entfärbung und Zersetzung ein. —

Als das künstliche Alizarin des Handels als Färbemittel eingeführt wurde, glaubte man allgemein Purpurin in demselben annehmen zu müssen, wegen der Reinheit der rothen Farben, welche durch Thonerdebeizen daraus hervorgerufen werden. Diese Annahme ist jedoch unrichtig. Es finden sich wohl in dem Handelsprodukte verschiedene Farbstoffe neben dem Alizarin, darunter W. H. Perkin's Anthrapurpurin.

Um das Anthrapurpurin aus dem künstlichen Alizarin des Handels zu gewinnen, hat W. H. Perkin verschiedene Mittel versucht, unter anderen auch wiederholte Krystallisation aus Lösungsmitteln; aber es gelang dadurch nicht, sie von Alizarin und anderen beigemengten Stoffen vollkommen rein zu erhalten, obgleich sie in der Löslichkeit beträchtlich verschieden sind. W. H. Perkin musste daher zur Trennung chemische Processe in Anwendung bringen. Derselbe bemerkte, dass diese Substanz von Alizarin sich durch das Verhalten ihres Thonerdelackes gegen kohlensaure Alkalien unterscheide, da in diesem Falle der Farbstoff in die alkalische Lösung übergehe, während der Alizarinlack unangegriffen bleibe. Durch dieses Verhalten gelangt man zu sehr guten Resultaten, aber die Filtrationen sind äusserst langwierig. Anstatt nun das käufliche Alizarin in einen Lack zu verwandeln und darauf diesen mit dem kohlensauren Alkali zu behandeln, ist es zweckmässiger, den rohen Farbstoff in verdünntem kohlensauren Natron zu lösen und die erhaltene Lösung mit frisch gefälltem Thonerdehydrat tüchtig zu schütteln, wobei das Alizarin gebunden wird und das Anthrapurpurin in Lösung geht. Diese wird von dem Alizarinlack abfiltrirt, zum Sieden erhitzt und mit Salzsäure angesäuert. Der ausgefällte Farbstoff wird dann auf einem Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Anthrapurpurin ist sehr unrein; es enthält noch eine Substanz, welche die Thonerdebeize orange färbt, ferner Anthraflavinsäure u. dergl. m.

Diese Verunreinigungen können zum grossen Theile durch wiederholtes Kochen des Produktes mit Alkohol entfernt werden, da derselbe Anthrapurpurin nur wenig zu lösen vermag. Perkin hat diese Operation gewöhnlich neun oder zehn Mal wiederholt; aber das zurückbleibende Produkt hat nach der Krystallisation aus Eisessig, selbst bei öfteren Analysen, keine sehr zufriedenstellenden Resultate gegeben. Zur weiteren Reinigung fand Perkin am geeignetsten mit alkoholischem Natron zu kochen, und die so entstandene schwer lösliche Nitroverbindung auf ein Filter zu bringen und mit alkoholischem Natron mehrere Male auszuwaschen. Hierauf wird die

Verbindung in Wasser gelöst, zum Sieden gebracht und der Farbstoff mittelst Chlorbarium gefällt; die so erhaltene purpurfarbige Barytverbindung im Wasser gelöst, wenige Male mit heissem Wasser gewaschen und hierauf durch Kochen mit kohlensaurem Natron zersetzt. Man filtrirt die purpurfarbene Lösung ab und fällt das Anthrapurpurin mit Salzsäure. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit Wasser wohl ausgewaschen, getrocknet und schliesslich zwei Mal aus Eisessig krystallisirt. Die aus den verschiedenen Analysen stammenden Procentzahlen stimmen mit der Formel $C_{14}H_8O_5$ überein.

Wird Anthrapurpurin erhitzt, so schmilzt es zuerst und entwickelt dann orangefarbene Dämpfe, welche als gelbrothe Blätter oder Nadeln erstarren; der überwiegende Theil wird jedoch verkohlt. Aus der siedenden essigsauren Lösung scheidet er sich beim Kochen aus in kleinen schwammartigen Gruppen, die aus kaum unterscheidbaren orangefarbenen Nadeln gebildet sind. Diese Gruppen haben gewöhnlich nur 2 bis 3 Millimeter Durchmesser und erscheinen wegen der Anordnung der Krystalle meistens an der unteren Seite heller als an der oberen. Sie können nur unter dem Mikroskope deutlich gesehen werden. Da Anthrapurpurin nur sehr langsam von Eisessig gelöst wird, so muss man bisweilen einen Theil der Säure abdestilliren, bevor aus der Lösung Krystalle sich abscheiden. In Wasser ist Anthrapurpurin sehr schwach löslich und kann der wässerigen Lösung durch Aether entzogen werden. Wird es mit Zinkstaub erhitzt, so liefert es geringe Mengen eines Kohlenwasserstoffes, welcher nach erfolgter Reinigung den Schmelzpunkt und andere Eigenschaften des gewöhnlichen Anthracens besitzt.

Das Anthrapurpurin hat zu Beizen etwa die gleiche Verwandtschaft wie das Alizarin. Die hervorgerufenen Farben sind bis zu gewissen Grenzen den Alizarinfarben gleichfalls analog, indem Thonerdebeizen Roth hervorbringen, Eisenbeizen aber Purpur und Schwarz. Ein bemerkenswerther Unterschied besteht aber im Farbenton, indem das Roth viel reiner und weniger bläulich ist als das Alizarinroth, während der Purpur und Schwarz intensiver erscheint. Der Seife und dem Licht

widerstehen sie, wie die Alizarinfarben. Wird es zu Türkischroth benutzt, so erzeugt es sehr prächtige Farben mit Scharlachton, welche von bemerkenswerther Beständigkeit sind.

E. Schunk und A. Römer, welche die Produkte, welche das Alizarin begleiten, untersuchten, fanden unter anderem einen Körper, welcher sich fast vollständig in heissem Barytwasser löst, und ausserdem noch einen nicht unerheblichen Theil, der in kaltem Barytwasser löslich war. Letzterer hatte die Formel $C_{14}H_8O_4$. Aus dem nur in heissem Barytwasser löslichen Theil liess sich die von Schunk entdeckte Anthraflavinsäure rein darstellen, deren Zusammensetzung in Uebereinstimmung mit Perkin und Auerbach ebenfalls durch die Formel $C_{14}H_8O_4$ ausgedrückt wird. Die neue Säure ist also isomer mit der Anthraflavinsäure. Sie zeichnet sich vor letzterer vor Allem durch ihre grosse Krystallisationsfähigkeit aus, sowie den Glanz, den diese Krystalle besitzen. Aus Alkohol kann man sie leicht in zolllangen, gelben bis braungelben Nadeln erhalten. In Eisessig ist sie schwer löslich. Die Krystalle enthalten mehrere Aequivalente Wasser, deren letztes sie erst bei 120 bis 150° verlieren. E. Schunk und A. Römer nennen sie Isoanthraflavinsäure. Jede dieser Säuren liefert ein Purpurin; und zwar die Isoanthraflavinsäure das Anthrapurpurin, wie es Perkin blau beschrieben, und die Anthraflavinsäure ein neues Purpurin, welches zum Unterschiede von dem vorbesagten Flavopurpurin benannt wurde.

Erhitzt man die wässerige Lösung des Kalisalzes der Isoanthraflavinsäure mit Aetzkali, so geht die anfangs rothe Farbe nach und nach in eine violette über, besonders schnell, wenn die Temperatur nahe der des schmelzenden Kali ist. Wenn die Intensität des Violets nicht mehr zunimmt, wird die Operation unterbrochen, die Schmelze in Wasser gelöst und mit Salpetersäure übersättigt. Es fällt ein gelber gelatinöser Niederschlag, der zur Entfernung etwa unangegriffener Isoanthraflavinsäure mit kaltem Barytwasser behandelt wird. Der zurückbleibende Lack, mit Salzsäure zersetzt, giebt reines Anthrapurpurin, welches aus Alkohol krystallisirt, leicht

in langen orangefarbenen Nadeln erhalten werden kann. Die Analyse führte zu der Formel $C_{14}H_5(OH)_3$.

Die Eigenschaften sind im Wesentlichen dieselben, wie sie Perkin angiebt. Der Schmelzprocess geht sehr glatt von statten. Man erhält fast die theoretische Ausbeute von Anthrapurpurin. Die Anthraflavinsäure scheint schwieriger von Kali angegriffen zu werden als die Isosäure. Auch tritt theilweise Verkohlung ein. Diess ist jedoch zu vermeiden, wenn man anstatt zu schmelzen, starke Kalilauge unter Druck anwendet, also nicht eine so hohe Temperatur braucht. Die der Reaction entgangene Anthraflavinsäure wird durch Kochen mit Barytwasser entfernt. Das gebildete Flavopurpurin ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in goldgelben Nadeln. Die Analyse zeigte die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_5$.

Im Nachstehenden stellen wir die Eigenschaften des Anthrapurpurin, denen des neuen Purpurin etwas ausführlicher gegenüber.

Eigenschaften

des Anthrapurpurins	des Flavopurpurins.
Krystalle:	
Orangefarbene Nadeln. Wasserfrei	Goldgelbe Nadeln. Wasserfrei
Leicht löslich in kochendem Alkohol*)	Leicht löslich auch in kaltem Alkohol
In kochendem Wasser wenig löslich	Wenig löslich.
Die Lösung wird beim anhaltenden Kochen roth	Die Lösung bleibt beim Kochen gelb.
In Aether schwer löslich	Ebenso.
Löslich in kochendem Eisessig, beim Erkalten in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirend	Ebenso.
In concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe löslich	In concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe löslich.

*) Perkin beschreibt das Anthrapurpurin als schwer löslich. Schunk und Römer fanden dies an einer Probe, die von Perkin herrührt, bestätigt. Wahrscheinlich ist dies Verhalten einer geringen Verunreinigung zuzuschreiben. Für diese sprechen seine Analysen und die geringe Krystallisationsfähigkeit seines Produktes, welches fast amorph aussieht.

In Kalilauge mit violetter Farbe löslich. Der Ton ist aber röther wie der einer alkoholischen Alizarinlösung.	In Kalilauge mit Purpurfarbe löslich, röther wie Anthrapurpurin, jedoch nicht so roth wie Purpurin. Beim Verdünnen oder Zusatz von nur wenig verdünntem Alkali erscheint die Lösung rein roth. Die Farbe vergeht nach längerem Stehen.
Schwer löslich in heissem Barytwasser mit violetter Farbe.	In heissem Barytwasser nur wenig löslich mit rothvioletter Farbe.
Die Lösung zeigt Absorptionsbänder.	Die Lösung zeigt in dicker Schicht Bänder.
Löslich in Ammoniak mit violetter Farbe. Die Lösung zeigt kleine Bänder.	Löslich in Ammoniak mit gelbrother Farbe. Die Lösung zeigt keine Bänder.
Löslich in Natriumcarbonat mit violetter Farbe.	Löslich in Natriumcarbonat mit gelbrother Farbe.
Alkoholisches Bleiacetat giebt einen purpurfarbenen Niederschlag, der sich beim Kochen mit überschüssigem Bleiacetat mit violetter Farbe auflöst.	Alkoholisches Bleiacetat giebt einen rothbraunen Niederschlag, nur in überschüssigem Bleiacetat sehr wenig mit rother Farbe löslich.
Alkoholisches Kupferacetat giebt eine schön violette Lösung.	Alkoholisches Kupferacetat giebt eine rothe Lösung.
In Alaun wenig löslich.	Ebenso.
Schmelzpunkt über 330°.	Ebenso.
Sublimirt in orangefarbenen Nadeln.	Sublimirt in langen dem Alizarin ähnlichen Nadeln.
Färbt Beizen an.	Ebenso.
Die alkalische Lösung giebt zwei Absorptionsbänder, die dieselbe Lage haben wie die des Alizarins.	Die alkalische Lösung giebt ebenfalls zwei Bänder, aber etwas entfernter von Roth, ferner einen breiten Streifen im Blau.

Bei der grossen Bedeutung, welche das künstliche Alizarin in der Kattundruckerei genommen hat und zwar nicht allein zur Herstellung von echten Dampffarben als Ersatz des Krappextraktes, sondern auch an Stelle des Krapps, der Krappblumen und Garancine, mag es vielleicht am Platze sein, auf ein Verfahren, mit diesem chemischen Produkt zu färben, aufmerksam zu machen, das schon seit einigen Jahren in der Praxis sich vorzüglich bewährt hat. Von dem Krappextrakt unterscheidet sich das künstliche Alizarin in seinen Eigen-

schaften nur wenig, so dass es ohne viele Umstände und Aenderungen in den Recepten statt des ersteren für Dampfdruckfarben angewendet werden konnte. Anders gestaltete sich das Verhältniss, als man anfing das künstliche Alizarin auch in der Färberei zu verwenden, wo dasselbe von ihm wesentlich verschiedene Farbmaterialien zu ersetzen hatte und wo deshalb die einzelnen Operationen erst dem neuen Farbstoff angepasst werden mussten. Zuerst erhielt man mit demselben Färberesultate, welche, was Lebhaftigkeit und Aechtheit anbelangt, sehr wenig befriedigten, gleichviel ob mit oder ohne die verschiedenen versuchsweise angewendeten Zusätze gefärbt wurde. Wirklich gute Farben erhielt man erst durch das Verfahren von Mercer, welcher die gefärbte Baumwolle mit Seifenlösung imprägnirt, trocknet, dämpft und erst dann der gewöhnlichen Behandlung zum Schönen unterwirft. Da dieses Verfahren aber etwas umständlich ist und bei nicht sehr sorgfältiger Handhabung leicht ein schlechtes Weiss giebt, suchte R. Forster dasselbe durch ein einfacheres zu ersetzen und schon der erste hierauf abzielende Versuch war vom besten Erfolg begleitet.

Ein Roth, welches dem so schönen und echten Türkischroth gleichkommen soll, muss offenbar neben Thonerde und Farbstoff auch noch Fettsäure enthalten. Beim Türkischroth wird dies erreicht, indem zuerst Oel, dann Thonerde und zuletzt der Farbstoff auf der Baumwolle fixirt wird, während nach dem Mercer'schen Verfahren für Druckkattune, wo wegen der weissen Partien ein Oelen vor dem Bedrucken nicht wohl zulässig ist, zuerst Thonerde, dann Farbstoff und zuletzt Essigsäure befestigt wird. War es nun nicht möglich, zwei dieser Stoffe in einer Operation zu befestigen? Die mit den alten Farbmaterialien gemachten Erfahrungen sprachen für eine solche Möglichkeit. Thonerde und Farbstoff werden in den Dampfartikeln gleichzeitig auf dem Gewebe fixirt. Da diese Combination in der Färberei selbstverständlich ausgeschlossen ist, die andere Combination aber, das Fett und die Thonerde zusammenzunehmen, grosse Schwierigkeiten bietet, so versuchte er es mit der dritten, indem er möglichst wenig

von dem Bestehenden abweichend, den aufgedruckten Thonerdemordant mit einer Mischung von Alizarin und Fett ausfärbte und zwar in folgender Weise: Um eine möglichst feine Vertheilung des Farbstoffes sowohl als der Fettsäure im Farbbad zu erzielen, eine unerlässliche Bedingung für das Gelingen der Färbung, wird die nöthige Menge Alizarin mit Hülfe von etwas Seife in dem zum Färben bestimmten Wasser gelöst und hernach mit Schwefelsäure neutralisirt. Die in äusserst feinen Flocken abgeschiedene Mischung von Alizarin und Fettsäure färbt sich sehr leicht an und liefert sehr lebhafte und echte Farben und zwar nicht blos ein schönes Roth und Rosa, sondern auch ein gutes Violet. Die richtige Neutralisation ist ohne Messapparate sehr leicht zu finden, da die Farbe und die Grösse der Flocken im Bade hierfür genügende Anhaltspunkte bieten, wie überhaupt das ganze Verfahren den Vortheil grosser Einfachheit und leichter Ausführbarkeit für sich hat.

Nach A. Müller liegt die Schuld an dem schlechten Ausfärben selten am Alizarin und dann entweder an zu geringer Concentration der Paste oder an einem Gehalt derselben an Schwefelsäure. Letzteres ist ein Beweis von mangelhaftem Auswaschen des Alizarin.

Ein weiterer Grund des Misslingens der Färbung ist die Schnelligkeit des Ausfärbens. In diesem Falle wird das Roth schäbig und mager, weil der Farbstoff vornehmlich aus kochendem Bade von gut gebeizter Waare mit so grosser Energie absorbirt wird, dass er nur ganz oberflächlich und höchst unegal aufgehen kann. Bei Anwendung von Tannin nach dem Alauniren wird die Waare schön gelblich, bei zu wenig Tannin, besonders aber bei zu wenig Alaun oder salpetersaurer Thonerde bläulich. Kleine Fehler und Nachlässigkeiten bei der Beizung kommen in ganz gleicher Weise zum Vorschein, mag man nun mit Krapp, Garancine oder künstlichem Alizarin ausfärben. Die Hauptmängel beim Beizen liegen in der Anwendung zu stark kaustischer Soda. In diesem Falle erhält man ein blasses, gelbrothes Rosa. Zu kleine Mengen von Kuhmist und Verwendung von Tournantöl, das zu wenig ranzig

ist, daher zu wenig Sauerstoff und Pflanzenschleim enthält, haben gleichfalls eine bläuliche Färbung des Stoffes zur Folge. Ebenso erzeugt eine zu geringe Zahl von Weissbeizen (man darf nicht weniger als sechs anwenden), Abtrocknen bei zu niederer Temperatur und wenig andauerndes Aushängen an der Luft zwischen jeder Oelbeize, ein mageres Roth. Die Luft muss recht feucht, ozonhaltig und nicht kalt sein. Die Stücke sollen an nicht zu sonnigen Orten ausgehängt werden. Geringe Verschiedenheiten in der Avivage haben keinen sehr grossen Einfluss auf das Endresultat. Bei Anwendung von Eau de Javelle oder anderen unterchlorigsauren Alkalien wie Magnesia- und Zinnhypochlorit und nachherigem Säuren in einer Mischung von Schwefel- oder Salpetersäure, wird das Roth feuriger und gelblicher als bei blosser Anwendung von Chlorkalk und Säuren und Rosage nach dem Seifen. Ein schönes fehlerfreies Roth kann nur mit sorgfältigster Umgehung aller angeführten Mängel hergestellt werden.

Ed. Lauber äussert sich über die Art und Weise des Färbens mit Alizarin in folgender Weise: Manche Coloristen neutralisiren die im Wasser gelösten kohlensauren alkalischen Erden mit verdünnter Schwefelsäure und setzen dann mittelst Färbeproben im Kleinen fest, wieviel Kreide sie dem meist sauren Garancin oder den Fleurs behufs der Neutralisation in dem Färbebade zuzusetzen haben. Diese Neutralisirung des Wassers ist beim Färben mit künstlichem Alizarin nicht nothwendig, da der Farbstoff, welcher durch die vorhandenen alkalischen Erden gebunden wird und dessen Menge jedenfalls sehr unbeträchtlich ist, nach der Ausnützung des Färbebades mittelst verdünnter Schwefelsäure vollständig ausgefällt und so wieder nutzbar gemacht wird. Das Wasser wird auf 37,5° C. erhitzt, das Alizarin mit Zusatz von $^1/_2$ bis 1 % Kreide (was durch Versuche im Kleinen festgestellt werden kann) eingeführt, und hierauf die gekuhkotheten, gewaschenen und ausgerungenen Stücke eingetragen. Nach 8 bis 10 Minuten, während deren die Stücke mittelst eines Haspels in fortwährender Circulation gehalten werden, ist die Färbung vollendet. Dann werden die Stücke in warmem, hierauf in kaltem Wasser ge-

waschen, worauf sie wie Fleurs-Artikel behandelt werden, nur mit weniger Seifenpassagen. Das erste Seifen erfolgt bei 56° C. mit 500 Gramm Seife für je 100 Meter Zeug und währt 45 bis 60 Minuten; ebenso das zweite; das dritte wird bei 75 bis 87,5° C. ausgeführt; nach jeder Seife wird gut und mehreremals gewaschen. Nachdem man sich überzeugt hat, dass genügende Seifenpassagen angewendet sind, gelangen die Stücke in Chlorkalklösung; auf 700 Liter Wasser nimmt man 2 Liter Chlorkalklösung von 8° B.; hier bleiben die Stücke 20 bis 30 Minuten lang bei 31° C.; dann werden sie gewaschen, an der Luft getrocknet und appretirt. Statt Chlorkalklösung kann auch unterchlorigsaures Natron verwendet werden, welches man auf folgende Weise darstellt: In 10 Liter Chlorkalklösung von 7° B. werden 2 Ko. 750 krystallisirter Soda in 1 Liter Wasser gelöst langsam eingerührt und nach dem Absetzen des entstehenden Niederschlages wieder die klare Lösung mit Wasser auf 8° B. verdünnt. Vortheilhaft ist es, anstatt Mordant für Schwarz, Anilinschwarz zu drucken.

Nachstehendes Verfahren, welches von P. Römer festgestellt wurde, ist speciell auf den Gehalt des künstlichen Alizarins aus der Fabrik von Gebrüder Gessert in Elberfeld berechnet.

Die Oelbeizung des Baumwollengarnes wird bei nachheriger Anwendung des künstlichen Alizarins zum Rothfärben bis jetzt durchaus in derselben Art vorgenommen, wie beim Färben mit Krapp oder Garancin; vielleicht lässt sich ein Oelzug sparen, was in der Praxis auszuproben ist. Im weiteren Verlauf des Beizens muss jetzt aber ein etwas anderer Weg eingeschlagen werden als in der Krappfärberei, während man nämlich bei Anwendung des Krapp oder der Garancine der Oelbeize ein Gerbsäurebad folgen liess, wird bei Alizarin das geölte Garn direkt mit Thonerdebeize versehen und zwar ist es gut eine möglichst neutrale Thonerde-Verbindung anzuwenden. Eine durch den Versuch gefundene vortheilhafte Beizflüssigkeit ist folgende. Auf je 50 Ko. krystallisirten Alaun nimmt man 15 Ko. krystallisirte Soda und mischt unter fleissigem Umrühren in wässeriger Lösung, worauf man die klar-

bleibende Flüssigkeit auf 5° B. stellt. Mit dieser Beize wird das Garn wie gebräuchlich behandelt. Die Baumwolle bleibt einen Tag in der Flüssigkeit und wird alsdann auf das Sorgfältigste gewaschen und abgerungen, wonach sie zur Farbflotte tauglich ist. Diese besteht aus Alizarin und Tannin und zwar pro 50 Ko. Garn 500 Gramm Tannin. Wenn das Wasser der Farbflotte nicht kalkhaltig ist, so muss man einen Kreidezusatz bis zu 100 Gramm pro 50 Ko. Garn machen. Bei der Operation des Ausfärbens ist zu beobachten, dass dies sehr langsam und stetig vor sich gehe, weil sonst die Farbe unegal wird. Man beginne mit ganz kaltem Bade, brauche zwei Stunden zum Anheizen und lasse schliesslich noch eine Stunde sieden. Das ausgefärbte Garn wird, ohne vorher avivirt worden zu sein, direkt rosirt mit Marseiller Seife und Orleans. Das Garn mit Zinnsalz zu behandeln ist nur bei Rosa erforderlich.

Ein dem Türkischroth an Nüance und Echtheit vollständig gleich zu setzendes Roth durch directen Aufdruck erzeugt, wird nach A. Müller aus Anthracen-Alizarin auf folgende Weise dargestellt: Das Pigment (in Teigform mit 25 % Trockengehalt) wird in kochendem Weingeist im Verhältniss von 1 : 5 aufgelöst und sogleich mit einer concentrirten Chloraluminiumlösung versetzt, welche erhalten wird durch genaue Zersetzung von schwefelsaurer Thonerde mit Chlorbarium, und deren Gehalt an Chloraluminium einem Drittel vom angewandten Gewichte des Farbstoffes gleich kommt. Es muss vor Allem ein Ueberschuss an Chlorbarium vermieden werden, weil durch ganz geringe Mengen desselben das Roth trüb und unansehnlich würde.

Die Flüssigkeit wird mit Traganthschleim verdickt und für je 1/2 Liter dieser Mischung 30 CC. einer Auflösung von bestem Olivenöl in Schwefelsäure und ein wenig Weingeist (15 : 1 : 15) eingerührt. Diese Druckfarbe muss möglichst dünnflüssig sein, doch so, dass sie der Capillarität des Tuches widersteht, wenn sie aufgedruckt wird. Das für diese Farbe bestimmte Baumwollzeug wird erst mit beiläufig 8° B. starker essigsaurer Thonerde imprägnirt und nach dem Trocknen und zweitägigen

Hängen an der Luft $^1/_2$ Stunde durch ein kochendes Seifenbad, das auf 1 Liter Wasser 30 Gramm Marseiller Seife enthält, genommen. Hierauf wäscht man in fliessendem Wasser gut aus und trocknet. Das mit obiger Mischung bedruckte Zeug wird nun eine halbe Stunde lang ammoniakalischem Dampfe unter ziemlich hohem Drucke ausgesetzt, durchgenommen durch ein schwaches Bad von Seife, im Flusse gespült und kommt dann der Reihe nach noch durch folgende Flüssigkeiten: 1) Erstes Salpetersäurebad (3 CC. per Liter Wasser) kalt. 2) Waschen im Flusse. 3) Zweites Salpetersäurebad (5 CC. per 1 Liter Wasser) kalt. 4) Zinnsalzbad ($^1/_2$ Gramm Zinnsalz per 1 Liter Wasser) 30° C. 5) Waschen im Flusse. 6) Eau de Javelle-Bad (15 CC. von 8° per 1 Liter Wasser) kalt. 7) Tüchtiges Waschen am Haspel. Die Farbe ist nun vollständig entwickelt und verhält sich gegen Licht, Luft und Seife wie gewöhnliches Türkischroth.

Für den Zeugdruck wie auch für die Färberei werden zwei Alizarinpräparate in den Handel gebracht: a) chemisch reines Alizarin für Rosa- und Violet-Artikel mittelst Dampfapplikation vollkommen die frühere Färbung mit Fleurs de garance ersetzend; b) ein Gemisch von Alizarin und Purpurin ein prachtvolles Gelbroth und lebhaftes Braun liefernd. Bisher war es unmöglich aus mehreren nebeneinander liegenden Recepten für Anwendung des Krappextraktes ein durch alle durchlaufendes Verhältniss zwischen der Menge der Beize und des Farbstoffes zu entdecken; denn diese Recepte bezogen sich auf Extrakte von sehr verschiedenem Gehalte. Vorläufig wird das künstliche Alizarin rein und in einer Concentration der Pâte von 10 % in den Handel gebracht, so dass sich darnach für alle solche Pâten geltende Verhältnisse für die Receptirung werden feststellen lassen. Die Fabrikanten müssten es sich zur Pflicht machen, diesen Farbstoff auf reellen Grundlagen zu belassen, und nicht auch mit ihm jenen Zusatz vorzunehmen, der als Betrug und Täuschung zu bezeichnen ist und dem Geschäft jede reelle Basis raubt. Durch Festhalten eines bestimmten Farbstoffgehaltes etwa 10 % in der Pâte würde sich die wesentlichste Erleichterung bezüglich der Orien-

tirung zu Farbeansatz einstellen. Im Allgemeinen kann man aber auch das künstliche Alizarin in seinem Farbstoffgehalte und Werthe besser einschätzen, selbst bei Vermischungen, als die Krapppräparate, und es lässt sich voraussehen, dass die lediglich empirisch zusammengesetzten Recepte mit der Zeit eine rationellere Gestalt gewinnen werden. H. Grote giebt in seiner Musterzeitung einige Recepte, die auf Grund einer 10 % Pâte berechnet waren und in der Praxis bei der Anwendung im Grossen treffliche Resultate gaben.

α) Druckfarbe für Roth- und Rosa-Artikel.

Dunkelroth:

2500 Gramm Alizarin,
8000 „ Verdickung (siehe unten),
500 „ essigsaure Thonerde von 10° B.,
250 „ essigsaurer Kalk von 16° B.

Rosa wird durch Ablichtung dieses Roths mit der Verdickung für Roth erzielt. Auf 1 Theil Roth nimmt man noch 2 bis 3 Theile Verdickung. Bei Artikeln, wo Dunkelroth Vordruck ist, muss, bevor überwalzt wird, 1 Stunde gedämpft werden. Nach dem Ueberdruck wird nochmals eine Stunde gedämpft und aufgehangen. Nach 24stündiger Hängezeit schreitet man zum Durchzug, der auf die eine oder andere Art, wie nachstehend ausgeführt werden kann:

entweder:	oder:
1000 Liter Wasser,	1000 Liter Wasser,
30 Ko. Kreide,	20 Ko. Kreide,
$1^1/_2$ Ko. Zinnsalz.	5 Ko. arsensaures Natron.

Der Durchzug erfolgt bei 80 bis 62,5° C. und währt 1 bis $1^1/_2$ Minuten. Diese passirten Stücke werden gewaschen und erhalten nun ihre Avivagen:

Pro 10 Stück à 50 Meter:

1. Seife: $1^1/_2$ Ko. Seife, 125 Gramm Zinnsalz bei 50° C. $^1/_2$ Stunde,
2. Seife: $1^1/_2$ Ko. Seife, ohne Zinnsalz bei 75° C. $^1/_2$ Stunde,
3. Seife: $1^1/_2$ Ko. Seife, ohne Zinnsalz bei 75 bis 81° C. $^1/_2$ Stunde.

Zwischen diesen Seifenpassagen wird die Waare jedesmal gewaschen.

Verdickung für Roth:

60000 Gramm Weizenstärke,
20 Liter Wasser,
4 „ Essigsäure von 6° B.
10 „ Traganthschleim (66,5 Gr. Traganth pro 1 Liter),
1500 Gramm Baumöl,
werden gut verkocht.

Essigsaure Thonerde: 15000 Gramm Thonerdehydrat (basisch schwefelsaures) in 6 Liter Essigsäure eingerührt, aufwärmen, filtriren, nachher auf die gewünschte Gradhaltigkeit einstellen.

Thonerdehydrat: 36 Ko. Alaun in 400 Liter Wasser lösen und fällen durch eine Lösung von 31 Ko. Soda in 400 Litern Wasser. Der Niederschlag wird achtmal durch Decantiren gewaschen, auf einem Filter gesammelt und schliesslich ausgepresst. Es ist bei 10procentiger Pâte gewöhnlich ein Zusatz von 20 % des Gewichtes der Pâte an essigsaurer Thonerde von 12° B. erforderlich.

Essigsaure Kalklösung: Die Lösung von essigsaurem Kalk von 16° B. enthält 25 % essigsauren Kalk. Bei gut ausgewaschener Alizarinpâte braucht man 10 % des Gewichtes derselben von dieser Lösung, doch ist es zu empfehlen, für jede Partie Alizarin den nöthigen Satz an essigsaurem Kalk erst auszuproben.

β) Druckfarben für Roth- und Violet-Artikel bei Anwendung einer Pâte von 10 % an trockenem Farbstoff.

Roth für Mille-Fleur-Artikel:

4000 Gramm Alizarin,
10 Liter Verdickung (siehe oben),
300 Gramm salpetersaure Thonerde von 15° B.,
600 „ essigsaure Thonerde von 10° B.,
400 „ essigsauren Kalk von 16° B.

Ganz dunkles Roth:

5000 Gramm Alizarin,
10 Liter Verdickung,
400 Gramm salpetersaure Thonerde von 15 ° B.,
600 „ essigsaure Thonerde von 10 ° B.,
500 „ essigsauren Kalk von 16 ° B.

Salpetersaure Thonerde: 1000 Gramm salpetersaures Blei, 1000 Gramm Alaun, 2000 Gramm Wasser.

Durch Anwendung von salpetersaurer Thonerde wird das Roth mehr gelblich als bei Anwendung von essigsaurer Thonerde. Bei Anwendung von salpetersaurer Thonerde muss mehr essigsaurer Kalk zugesetzt werden, als bei Anwendung von essigsaurer Thonerde.

Ein drittes Roth ohne Oel:

4200 Gramm Alizarin,
4800 „ Essigsäure,
1800 „ Mehl,
2400 „ Wasser

werden gut gekocht, kalt gerührt und dann wird zugesetzt:

487 Gramm essigsaurer Kalk von 16 ° B.,
1000 „ salpetersaure Thonerde von 15 ° B.,
1500 „ unterschwefligsaurer Kalk von 9 ° B.

γ) Druckfarbe für Violet-Artikel.

1400 Gramm Alizarin,
10 Liter Verdickung für Violet,
200 Gramm holzsaures Eisen von 12 ° B.,
370 „ essigsaurer Kalk von 16 ° B.

Violet-Verdickung:

5000 Gramm Stärke,
18 Liter Wasser,
9 „ Tragantschleim (66,5 Gr. pro 1 Liter Wasser),
3 „ Essigsäure von 6 ° B.,
1000 Gramm Baumöl

werden gut verkocht und dann kalt gerührt.

Die bedruckte Waare wird 1 bis 2 Stunden lang bei $^1/_2$ Atmosphäre Druck gedämpft, hierauf 24 bis 26 Stunden lang hängen gelassen. Nun schreitet man zum Durchzug. Die Waare wird breit durch einen Rollenständer durch folgendes Bad bei 50 bis 65° C. $^1/_2$ bis 2 Stunden lang passirt: 1000 Liter Wasser, 20 Ko. Kreide, 5 Ko. arsensaures Natron. Nach erfolgtem Durchzug wird gewaschen und dann geseift bei 62,5 bis 75° C. $^1/_2$ Stunde lang, mit 1500 Gramm Seife für 10 Stück zu 50 Meter. Nach dem Seifen wird gewaschen, abgetrocknet und schliesslich, wenn nöthig leicht chlorirt.

Zum Braundruck mit künstlichem Alizarin gab Dr. Spirk folgende Vorschrift:

600 Gramm Alizarin von 15 %,
10 Liter Verdickung,
900 Gramm salpetersaure Thonerde von 18° B.,
400 „ essigsaure Thonerde von 13° B.,
400 „ rothes blausaures Eisenkali in Wasser gelöst und
500 „ essigsauren Kalk von 18° B.

Um gelbere Nüancen zu erzielen, setzt man pro Liter Druckfarbe 30 Gramm Quercitronextrakt von 20° B. hinzu. Zu obiger Druckfarbe in Braun kann man vortheilhaft alte, bereits unbrauchbar gewordene Druckfarbe von Rothdruck verwenden. Man setzt nur pro Liter Druckfarbe 20 bis 30 Gramm rothes Blutlaugensalz in Wasser gelöst dazu.

Was die Ueberdruckfarben mit künstlichem Alizarin anbelangt, so äussert sich darüber J. Depierre folgendermaassen: Fallen zwei Farben übereinander, so entsteht eine dritte aus beiden Componenten resultirend. Man nennt dies einen Ueberdruck. Contrastirt dagegen die erzeugte Farbe mit beiden Componenten, so nennt man dies eine Conversionsfarbe. Gewöhnlich entstehen Conversionen beim Färben mit Alizarin. Man kann diese Effecte nicht nur leicht erzeugen, sondern sogar gewisse neue Effecte erzielen, welche vor Anwendung dieses Farbmaterials nicht bekannt waren. Einige Fälle von Conversionen, die in der Praxis benutzbar sind, sind folgende: Essigsaure Thonerde über oder unter Ali-

zarinviolet gedruckt, giebt beim Dämpfen Rosa, lässt das Weiss dagegen ungefärbt. Will man das auch beim Färben erhalten, so muss man nach allen zur Darstellung des Krappviolet nöthigen Operationen eine Enlevage mit Oxalsäure aufdrucken; sorgfältig waschen und schliesslich mit Thonerdenatron klotzen. Man erzielt in gleicher Art ein Conversionsrosa mit Catechubraun, wenn man in die Beize Catechu bringt, unmittelbar chromsaures Kali aufdruckt und schliesslich das Rosa auf gewöhnliche Art erzeugt. Setzt man dem Alizarindampfrosa eine essigsaure Lösung von Catechu hinzu und dämpft, so erscheint das Rosa nach dem Seifen wenig verändert und das Catechu beinahe gar nicht fixirt. Druckt man aber über ein solches gedämpftes Rosa chromsaures Kali, oder besonders ein lösliches Kupfersalz, so fixirt sich das Catechu, und es entsteht Conversion, während das Weiss nicht verändert wird. Die Kupfersalze geben bessere Resultate, weil man beim chromsauren Kali dampfen, bei den Kupfersalzen aber nur einige Zeit in der Hänge oxydiren lassen muss. Die viel angewendeten Effecte des Doppelrosa sind mit Alizarin nicht so gut auszuführen als in der Krappfärberei. Man darf dabei eine gewisse Intensität nicht überschreiten, denn gewöhnlich wird das Weiss sehr leicht beschmutzt. Doppelrosa entsteht, wenn man ein Muster mit essigsaurer Thonerde aufdruckt, fixirt und reinigt, um schliesslich Rosa oder Roth mit schwachem Farbstoffüberschuss aufzudrucken und die Operation wie gewöhnlich zu beendigen. Wenn man statt Rosa Violet druckt, so erhält man Granat oder Puce, je nach der Intensität des aufgedruckten Violets und der fixirten Thonerdebeize. Man muss der Farbe etwas Essigsäure zufügen, um die Lösung der Beize und die Fällung des Farblackes zu begünstigen. Färbt man mit Indigo, so färbt sich gewöhnlich die schon vorhandene Farbe wie das Weiss des Stoffes. Dasselbe geschieht beim fertigen Alizarinroth. Druckt man aber z. B. Roth, dämpft es nur und geht zur Indigofärberei über, um nachher zu seifen, so erhält man Roth, das unter Blau steht. Es ist daher gleich, ob das Roth mit künstlichem Alizarin oder Krappextract hergestellt wurde. Diese gefärbten Farben mit Chrom ternirt und mit Oxalsäure

geätzt, geben stets Weiss auf Roth und Blau. Braucht man Oxalsäure dazu, dann druckt man auf Alizarinroth, welches in Indigo ausgefärbt ist, gelbes Blutlaugensalz und passirt durch kaustisches Natron. Es entsteht dann ein neuer Effect. Blau und Roth giebt Granat und die Aetzung erzeugt Weiss auf Blau und stellt das Roth wieder her. Druckt man gelbes Blutlaugensalz auf Alizarinroth, das geseift und in Indigo ausgefärbt ist, so erhält man nach dem Seifen Puce, das sich auf dem Blau nicht markirt, setzt man dagegen Dampfblau auf, so erhält man Dunkelblau auf Hellblau und Puce auf Roth. Bei gewissen Genres verwendet man Farben, die das Färben aushalten, wie Orange unter Küpenblau. Kann dies aber nicht verwendet werden, so druckt man eine andere Farbe auf die, welche nicht gefärbt werden soll. Das Muster wird so zusammengestellt, dass ein Theil der Reserve die bereits fixirten Farben deckt. Die nicht reservirte Partie wird durch das Färben ternirt und die reservirte behält die ursprüngliche Farbe. Bringt man daher eine nicht angreifbare Farbe auf eine gefärbte und auf Weiss, so erzeugt sich ein doppelter Effect. Wenn daher ein rother Streifen, mit einem Querstreifen bedruckt, unter Küpenblau steht, so bleibt das Roth rein unter der Reserve und wird Violet unter Blau, während der Indigo alle nicht reservirten Theile des Musters färbt. Verwendet man Dampfroth mit etwas Catechu, dämpft und druckt die mit Kupfer versetzten Farben um schliesslich in Indigo auszufärben, so erhält man ein Genre: Blauer Fonds mit Weiss unter Blau, und Catechubraun statt des Roth an den Stellen, wo Weiss und Roth zusammengekommen und schliesslich Roth unter Blau, statt Granat, wo Blau und Roth sich treffen. —

Soviel zur Charakteristik dieses wichtigen Farbstoffes, des Alizarins, das bis zum Jahre 1868 nur aus der Krappwurzel gewonnen werden konnte. In diesem Jahre machten die Chemiker Graebe und Liebermann die epochemachende Entdeckung, dass durch Reduction mit Zinkstaub aus dem natürlichen Alizarin ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{14}H_{10}$ sich gewinnen lasse, Anthracen genannt, der auch als im Steinkohlentheer vorkommend längst bekannt und beschrieben

war und dass ferner umgekehrt aus dem Anthracen durch successive Darstellung gewisser Abkömmlinge desselben sich wieder Alizarin gewinnen lasse, das in sämmtlichen Eigenschaften mit dem natürlichen identisch und daher ebenso in der Färberei verwendbar war. Selten ist in der Wissenschaft eine solche verdienstvolle Entdeckung gemacht worden, da sie nicht dem Zufall, sondern logisch scharf durchdachten Experimenten zu verdanken ist, welche auch die chemische Industrie in neue Bahnen lenkte und schliesslich der Färberei einen Stoff lieferte, mit dem sich seiner relativ grossen Reinheit wegen, im Vergleich mit den natürlichen, ebenso bequem wie rationell arbeiten lässt. In der That hat das Alizarin den Krapp fast vollständig verdrängt.

Resorcinfarben.

Das Resorcin wurde vor etwa 12 Jahren von H. Hlasiwetz und H. Barth entdeckt. Man erhielt es als Zersetzungsprodukt einiger Gummiharze (Ammoniakgummi, Galbanum und Assa foetida) durch schmelzendes Kaliumhydroxyd. Später fand man, dass es bei gleicher Behandlung auch aus den Sagapen und dem Acaroidharze entstehe.

Sommer wiess später nach, dass das aus den Umbelliferenharzen isolirte Umbelliferon, sowohl aus den als Droguen im Handel vorkommenden Harzen, als auch aus den künstlich durch Ausziehen der Wurzeln der Angelica, des Levisticum und der Imperatoria mit Alkohol und Verdampfen der weingeistigen Auszüge erhaltenen Harzen dargestellt, mit schmelzenden Alkalien behandelt, Resorcin gebe.

Im Jahre 1874 endlich fanden Hlasiwetz und Weidel, dass das Spaltungsprodukt des Peucedanins mit Salzsäure, das Oroselon, beim Behandeln mit schmelzendem Kali unter Wasseraufnahme neben Essigsäure Resorcin bilde*).

Aber nicht bloss Körper aus der Familie der Umbelliferen können Resorcin bilden. E. Kopp fand, dass durch trockene Destillation des Extraktes des Rothholzes (von Caesalpinia echinata) oder besser noch des daraus dargestellten Brasilins Resorcin in reichlicher Menge entstehe.

Was die Zusammensetzung des Resorcins betrifft, so ist dieselbe durch die Bruttoformel $C_6H_6O_2$ ausdrückbar. Es gehört zu den zahlreichen Verbindungen der Benzolderivate und

---

*) $C_{14}H_{12}O_4 + 2H_2O = C_2H_4O_2 + 2C_6H_4(OH)_2$
Oroselon Wasser Essigsäure Resorcin.

speciell zu den Dihydrooxybenzolen oder Diphenolen, so dass seine Formel geschrieben werden muss $C_6H_4(OH)_2$. Es ist isomer mit dem Brenzcatechin (Oxyphensäure) und dem Hydrochinon. Von diesen drei Körpern scheint das Brenzcatechin, die Orthoverbindung des Hydrochinon, die Meta- und das Resorcin die Paraverbindung zu sein. Das Resorcin wäre mithin Para-Dioxybenzol. Auf diese Anschauungen fussend, suchte man das Resorcin aus Benzol und dessen Substitutionsprodukten darzustellen.

Körner zeigte zuerst, im Jahre 1866, dass das aus dem Dinitrobenzol erhaltene Parajodphenol durch Behandeln mit schmelzendem Kaliumhydroxyd in Resorcin übergeführt werde*).

In jüngster Zeit (1874) wurde von C. Wurster und E. Nölting Bromphenol aus Bromnitrobenzol erhalten, gleichfalls in Resorcin umgewandelt.

Aus diesen Bildungsweisen haben sich nun einige Darstellungsweisen entwickelt, die das Resorcin zu einem nicht zu hohen Preis herzustellen gestatten. Erwähnenswerth sind folgende:

a) Durch Auflösen von Halogenderivaten des Benzols — gewöhnlich nimmt man Chlor- oder Brombenzol — in rauchender Schwefelsäure entsteht die Chlorbenzolsulfosäure oder die entsprechende Bromverbindung, deren Natriumsalz mit Aetznatron geschmolzen, Resorcin bildet**).

b) Wenn man eine bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Lösung von Phenol in Schwefelsäure erwärmt, so geht die zuerst entstandene Orthophenolsulfosäure in eine andere isomere Modification, die Metaphenolsulfosäure $C_6H_4(OH).SO_2.OH$ über, deren Natriumverbindung mit schmelzendem Alkalihydrat zusammengebracht, gleichfalls Resorcin giebt;

c) die dritte und wie es scheint die beste Methode der

---

*) $C_6H_4J.OH + K(OH) = C_6H_4(OH)_2 + KJ$
Parajodphenol — Kaliumhydroxyd — Resorcin

**) $C_6H_4Cl.SO_2.ONa + 2Na(OH) = C_6H_4(OH)_2 + NaCl + Na_2SO_3$
Chlorbenzolsulfosaures Natrium — Aetznatron — Resorcin

Resorcindarstellung ist die aus Benzoldisulfonsäure $C_6H_4(SO_2.OH)_2$. Diese Säure wird am zweckmässigsten nach W. Egli dargestellt, indem man Benzoldämpfe in auf 240° C. erhitzte englische Schwefelsäure leitet, die sich in einer Retorte mit absteigendem Kühler befindet.

Beim Schmelzen des Natriumsalzes dieser Säure mit Aetznatron bilden sich grosse Mengen von Resorcin *).

Die Haupteigenschaften des Resorcins sind folgende: Es krystallisirt in reiner Gestalt in Tafeln oder Prismen des triklinoëdrischen Systems, schmilzt bei 110° und siedet bei 271°. Die Krystallmassen sind sehr hart und besitzen eine honiggelbe Farbe. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich, nicht löslich aber in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Es ist ohne Reaktion auf Pflanzenfarben, besitzt einen süsslichen Geschmack und kratzenden Nachgeschmack und färbt sich an der Luft liegend nach und nach röthlich. Die wässerige Lösung giebt beim Erwärmen schon weit unter dem Siedepunkte mit den Wasserdämpfen Resorcin ab. Mit Eisenchlorid färbt es sich dunkelviolet, mit Bleiacetat giebt sie keinen Niederschlag (zum Unterschied von Brenzcatechin oder der Oxyphensäure, welche damit einen weissen Niederschlag bildet). Chlorkalk und Chlornatron erzeugen mit einer wässerigen Lösung von Resorcin gleichfalls eine violette Färbung. Silbernitrat mit Ammoniak versetzt wird durch Resorcin mit Leichtigkeit reducirt. Durch Ammoniak wird das Resorcin bei Luftzutritt erst rosenroth, dann bräunlich. Beim Kochen einer Resorcinlösung mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure entwickelt sich kein Chinongeruch (Unterschied von dem mit dem Resorcin isomeren Hydrochinon). Zum Nachweise des Resorcins genügt es nach F. Fischer eine kleine Menge der zu prüfenden Substanz mit etwas Phtalsäureanhydrid $^1/_2$ Stunde auf 200° C. zu erhitzen. Nach Zusatz von Ammoniak lässt die eventuell auftretende Fluorescenz keinen Zweifel über das Vorhandensein von Fluoresceïn. Sehr zuverlässlich als Reagens auf Resor-

*) $C_6H_4(SO_2.ONa)_2 + 2Na(OH) = C_6H_4(OH)_2 + 2Na_2SO_3$
Benzoldisulfonsaures Natrium — Aetznatron — Resorcin.

cin ist auch die Liebermann'sche Reaction der salpetrigen Säure, welche zu prachtvoll blauen und rothen Farben führt.

Von grossem Interesse sind die farbigen Nitroverbindungen des Resorcins, die von P. Weselsky 1871 entdeckt und untersucht wurden.

Je nach der Menge des darin enthaltenen Stickstoffes hat man Di- und Tetrazoresorcinverbindungen zu unterscheiden.

a) Die Diazoverbindungen. Leitet man salpetrige Säure in eine Lösung von Resorcin in Aether, so entsteht Diazoresorcin *). Dieser Körper erscheint in granatrothen Krystallen mit metallgrünglänzenden Flächen und löst sich in Alkohol zu einer purpurrothen Flüssigkeit, welche mit Alkalien tief indigoblau wird.

Aus dem Diazoresorcin bildet sich durch die Einwirkung concentrirter Säuren, wie Salzsäure und Schwefelsäure, das Diazoresorufin, $C_{36}H_{18}N_4H_9$ **).

Es erscheint als ein carminrothes Pulver, welches aus einer Lösung in concentrirter Salzsäure in Gestalt kleiner dunkelrother glänzender Körner sich abscheidet. In Wasser, Alkohol und Aether ist es kaum löslich, in Schwefelsäure löst es sich mit carmoisinrother Farbe, in Alkalien ebenfalls; letztere Lösung zeigt, mit Wasser verdünnt, eine prachtvolle zinnoberrothe Fluorescenz.

Diazoresorcin und Diazoresorufin geben, mit Zinn- und Salzsäure erwärmt, das salzsaure Salz einer Hydroverbindung des Diazoresorufin, das salzsaure Hydro-Diazoresorufin $C_{36}H_{20}N_4O_9 + 3HCl$; es krystallisirt in meergrünen silberglänzenden Blättchen, die an der Luft die Farbe und den Kupferglanz des sublimirten Indigoblaues annehmen.

In einem Luftstrome erwärmt oder durch oxydirende Mittel, wie Kaliumpermanganat, Chlorkalk, Eisenchlorid, bildet sich daraus wieder Diazoresorufin. Ausserdem hat P. Weselsky noch zwei andere farbige Abkömmlinge aus dem Diazoresorcin

---

*) $3(C_6H_4(OH)_2 + N_2O_3 = C_{18}H_{12}N_2O_6 + 3H_2O$
Resorcin — Salpetrige Säure — Diazoresorcin — Wasser.

**) $2(C_{18}H_{12}N_2O_6) - 3H_2O = C_{36}H_{18}N_4O_9$.

dargestellt, von denen das eine ein veilchenblauer, das andere ein purpurrother Farbstoff ist. Beide zeigen eine ausgezeichnete Fluorescenz, die sich bei dem ersten in ammoniakalischer Lösung auch auf Seide übertragen lässt.

b) Die Tetrazoverbindungen. Behandelt man Diazoresorcin mit concentrirter Salpetersäure, so bildet sich salpetersaures Tetrazoresorcin $C_{18}H_6N_4O_6 . 3NO_3$ in granatrothen Nadeln mit metallischem Reflex, die sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether zu indigoblauen Lösungen lösen.

Aus dem Diazoresorufin bildet sich mit Salpetersäure das salpetersaure Tetrazoresorufin $C_{36}H_6N_8O_9 . 6NO_3$, ein Salz von dem Ansehen des Kaliumpermanganates, dessen Lösungen in Wasser, Alkohol und Aether gleichfalls der Chamaeleonlösung ähnlich sind. Aus diesen Tetrazoverbindungen entsteht als Finalprodukt der Einwirkung von Salzsäure und Zinn das salzsaure Salz eines neuen Körpers, das Hydroimidotetrazoresorufin $C_{36}H_{28}O_{14}O_9$, eine etwas vergängliche Substanz, die ebenfalls prächtige Farbenerscheinungen zeigt.

Neben den von Weselsky dargestellten Resorcinfarben nehmen die von Malin, J. Grabowski und Ad. Baeyer aus Resorcin und Phtalsäureanhydrid erhaltenen eine hervorragende Stelle unter den farbigen Derivaten des Resorcins ein. Es ist mit ziemlicher Gewissheit vorauszusehen, dass mit der Zeit aus dem Resorcin die Farbstoffe der Farbhölzer, Hämatoxylin und Brasilin, synthetisch dargestellt werden, während man noch bis vor ganz kurzer Zeit umgekehrt das Brasilin als das beste Material zur Herstellung des Resorcins bezeichnete. Erhitzt man Resorcin und Phtalsäureanhydrid, und zwar 7 Theile des Ersteren und 5 Theile des Letzteren in einem Oelbade auf 195 bis 200° C., so fängt nach einiger Zeit die Masse durch Entweichen von Wasserdämpfen an aufzuschäumen und schliesslich wird sie fest, was bei kleineren Mengen nach 2 bis 3, bei grösseren nach 6 bis 8 Stunden eintritt. Wenn das angewendete Resorcin rein ist, so geht die Reaction ganz glatt von Statten*), und es können beliebig grosse Mengen in Arbeit

*) $2(C_6H_4(OH)_2) + C_8H_4O_3 = C_{20}H_{12}O_5 + 2H_2O$
Resorcin — Phtalsäure — Fluorescein — Wasser.

genommen werden, während unreines Resorcin oft eine grosse Menge harziger Nebenprodukte liefert. Die Reaction ist beendet, wenn die Masse trocken geworden ist, man zerkleinert sie nun und kocht sie mit Wasser aus. Das rohe Fluoresceïn wird mit Alkohol gewaschen, welcher harzige, von den Verunreinigungen des Resorcins herrührende Nebenprodukte, aber auch einen Theil des Fluoresceïns auflöst, während der grösste Theil des Letzteren als rothes Pulver zurückbleibt. Das in Alkohol leicht lösliche Fluoresceïn, ist, wie es scheint, von dem schwer löslichen verschieden. Zum Umkrystallisiren des Fluoresceïns löst man es in verdünnter Natronlauge, fällt mit verdünnter Schwefelsäure und extrahirt mit Aether, welcher das hydratische Fluoresceïn mit grösster Leichtigkeit aufnimmt. Die ätherische Lösung wird mit etwas absolutem Alkohol versetzt und der Aether abdestillirt, worauf sich das Fluoresceïn in dunkelrothen Krystallkörnern und Krusten abscheidet. Eine andere Methode der Reinigung besteht darin, dass man das Fluoresceïn mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge verdünnter Natronlauge kocht, wobei die Verunreinigungen durch das Fluoresceïn aus der Flüssigkeit grösstentheils ausgefällt werden. Ist das Fluoresceïn sehr verunreinigt, so kann man auch die Lösung in Natronlauge mit Chlorcalcium versetzen, den dunkelbraunen Niederschlag abfiltriren, darauf den Kalk durch phosphorsaures Natron fällen, nochmals von dem braun gefärbten phosphorsauren Kalk abfiltriren und endlich das Fluoresceïn aus der Flüssigkeit vermittelst einer Säure abscheiden.

Das Fluoresceïn wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren als gelber Niederschlag gefällt, der beim Erwärmen, beim Trocknen, oder auch schon beim Stehen unter der Flüssigkeit sich in ein gelbrothes, fein krystallinisches Pulver verwandelt. In dieser Form besitzt das Fluoresceïn die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_5 + H_2O$. Das gefällte Fluoresceïn bildet im trockenen Zustande ein gelbrothes, das aus Alkohol umkrystallisirte ein dunkelrothes Pulver. Es ist weder flüchtig noch ohne Zersetzung schmelzbar; beim Erhitzen bleibt es bis etwa 280° C. unverändert, fängt über 290° C. an sich stark zu

bräunen und zersetzt sich schliesslich vollständig unter Entweichen von Wasser und einer geringen Menge brauner, aromatisch riechender Dämpfe, während der grösste Theil als glänzende Kohle zurückbleibt. In kaltem Wasser ist es so gut wie nicht löslich, in heissem sehr wenig und zwar mit gelber Farbe, beim Abkühlen scheidet es sich in gelben Flocken wieder ab; Zusatz von Säuren erhöht die Löslichkeit beträchtlich. Das frisch gefällte Fluoresceïn ist in Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, das krystallisirte dagegen schwer und wird von diesen nur nach längerem Kochen in grösserer Menge aufgenommen. Aus den heissen concentrirten Lösungen in Alkohol, Holzgeist und Aceton scheidet es sich in dunkelrothen Krystallkörnern aus, während beim langsamen Verdunsten einer Lösung in Holzgeist hellgelbe prismatische Krystalle erhalten werden, die vermuthlich Holzgeist enthalten. Eisessig löst es in der Wärme ziemlich leicht, Benzol, Toluol, Chloroform dagegen kaum. Die Farbe der Lösung in Aether ist hellgelb, ohne Fluorescenz. Das Fluoresceïn färbt Seide und Wolle echt Gelb mit einem Stich ins Röthliche; zu den Beizen hat es keine Verwandtschaft. Das Fluoresceïn ist eine sehr schwache Säure und giebt nicht gut charakterisirte Salze, keines konnte krystallisirt erhalten werden. Im Allgemeinen verhält es sich in Bezug auf Salzbildung wie ein Phenol. Die Farbenerscheinungen, welche die alkalische Lösung des Fluoresceïns zeigt, gestatten die geringsten Spuren von Resorcin auch bei Gegenwart anderer Phenole mit Sicherheit nachzuweisen. Zu diesem Zwecke erhitzt man die Probe mit einem Ueberschuss von Phtalsäureanhydrid in einem Reagensrohr einige Minuten bis zum Kochen des Phtalsäureanhydrids. Von den Phenolen, die sich vom Benzol und seinen Homologen ableiten, geben unter diesen Umständen nur Resorcin, Pyrogallussäure und Phloroglucin Veranlassung zur Entstehung von gefärbten Verbindungen; bleibt die Masse daher nahezu farblos, so sind diese drei Substanzen ausgeschlossen, färbt sie sich gelbroth, so können sie zugegen sein. Löst man die Schmelze in verdünnter Natronlauge, so zeigt sich bei der geringsten Spur von Resorcin

eine grüne Fluorescenz, während Pyrogallussäure eine blaue und Phloroglucin eine rothe Lösung ohne die geringste Fluorescenzerscheinung geben.

Was die Constitution des Fluoresceïns betrifft, so findet, wenn Phtalsäureanhydrid auf Phenol einwirkt, eine Wasserabspaltung statt zwischen dem Anhydridsauerstoff und je einem Benzolwasserstoff zweier Molecüle Phenol, während die beiden COgruppen mit der freigewordenen Affinität an die Stelle der Wasserstoffatome treten, ein Vorgang, der durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\Big\} O + 2(C_6H_5(OH) = C_6H_4\Big\{\begin{matrix}CO.\ C_6H_4(OH)\\CO.\ C_6H_4(OH)\end{matrix} + H_2O.$$

Erwärmt man Fluoresceïn mit Natronlauge und Zinkstaub, so wird die Flüssigkeit farblos und Säuren veranlassen eine weisse milchige Trübung. Aether nimmt daraus mit Leichtigkeit das Reduktionsprodukt des Fluoresceïns, das Fluorescin auf, welches beim schnellen Verdunsten des Aethers, als farbloser, firnissartiger Rückstand hinterbleibt, der sich auch farblos in Alkalien löst; beim Stehen an der Luft in alkalischer Lösung geht das Fluorescin allmälig, durch Oxydationsmittel sofort in Fluorescin über. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich, auf Zusatz von Wasser scheiden sich Flocken von Fluoresceïn ab, die durch Aether extrahirt werden können, während eine rothe Flüssigkeit zurückbleibt, die wahrscheinlich eine Schwefelsäureverbindung des Fluoresceïns enthält.

Das Fluoresceïn trägt im Allgemeinen den Charakter eines sehr beständigen Körpers. Von nicht zu starken Oxydationsmitteln, verdünnter Salpetersäure, Ferricyankalium u. A. wird es selbst in der Wärme nicht angegriffen; auch concentrirte Salpetersäure bleibt in der Kälte ohne Wirkung. Rauchende Salpetersäure erzeugt schon in der Kälte Nitrosubstitutionsprodukte. Chlor wirkt auf in Eisessig vertheiltes Fluoresceïn zerstörend ein, Brom liefert dagegen unter verschiedenen Bedingungen Substitutionsprodukte, ebenso Jod. Rauchende Jodwasserstoffsäure wirkt selbst bei 200° nicht darauf ein.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Fluoresceïn langsam

schon in der Kälte, rascher beim gelinden Erwärmen mit dunkelrother Farbe. Durch Zusatz von Wasser werden gelbe Flocken ausgeschieden von anscheinend unzersetztem Fluoresceïn; dieselben sind jedoch theilweise eine Verbindung von Fluoresceïn mit Schwefelsäure. Fluoresceïn färbt Seide und Wolle gelb, mit einem schwachen Stich ins Rothe; in Berührung mit Bromdämpfen geht die Farbe in Roth über, indem sich Eosin bildet.

In Bezug auf die Bildung von Substitutionsprodukten verhält sich das Fluoresceïn ähnlich wie das Phenol oder Resorcin und giebt mit Vorliebe zwei- oder vierfach substituirte Verbindungen.

Das Tetranitrofluoresceïn erhält man, wenn man Fluoresceïn mit rauchender Salpetersäure in der Wärme behandelt. Zur Darstellung hat sich folgende Methode als zweckmässig gezeigt. Eine nicht zu grosse Menge, etwa 5 Gramm Fluoresceïn, wird mit einem Ueberschuss rauchender Salpetersäure übergossen, ohne abzukühlen, wobei nach kurzer Zeit eine äusserst lebhafte Reaktion eintritt; nachdem sich alles gelöst hat, lässt man noch einige Minuten stehen, fällt mit viel Wasser, dann zur Entfernung von etwas Dinitrofluoresceïn mit wenig Alkohol und löst endlich den getrockneten Niederschlag durch längeres Kochen mit der 50fachen Menge Eisessig auf. Beim Erkalten scheiden sich farblose, zu Warzen vereinigte Krystalle aus. Die Ausbeute ist ungefähr der angewandten Menge des Fluoresceïns gleich. Bei 140° getrocknet führte die Substanz zu der Formel: $C_{20}H_8(NO_2)_4O_5$. Das Tetranitrofluoresceïn löst sich in der 50fachen Menge Eisessig mit gelber Farbe, in Alkohol ist es noch schwerer löslich mit gelbrother Farbe und schwach gelbgrüner Fluorescenz. Mineralsäuren in geringer Menge zugesetzt, ändern diese Farbe in hellrothviolet um, und entfärben beim weiteren Zusatz die Flüssigkeit gänzlich. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in heissem etwas löslich mit rother Farbe; es färbt Wolle intensiv und echt rothgelb, in Alkalien löst es sich mit gelbrother Farbe ohne Fluorescenz, auf Zusatz von Säuren scheidet es sich als gelblichweisser Niederschlag ab, Essigsäure fällt die

Lösung nicht. Das Tetranitrofluoresceïn wird leicht durch Zinn und Salzsäure reducirt. Nach dem Entfernen des Zinns erhält man ein salzsaures Amidoderivat, welches zwar krystallisirt, aber leicht unter Braunfärbung zersetzt. In Alkalien ist es mit prachtvoll blauvioletter Farbe löslich. In Schwefelammon löst sich das Tetranitrofluoresceïn leicht mit braunrother Farbe, die beim Erhitzen in ein schönes Violet übergeht, das auch beim anhaltenden Kochen unverändert bleibt. Aus der concentrirten Lösung fällen Säuren einen braunen Niederschlag, der vom Aether aufgenommen wird; nach dem Verdunsten desselben erhält man lange braune Nadeln, welche sich in Alkali mit violetter Farbe lösen und Seide schmutzig violet färben. —

Fügt man 1 Molecül Brom zu 1 Molecül Fluoresceïn, welches in Eisessig oder Alkohol suspendirt ist, so löst sich sofort alles mit brauner Farbe auf. Die Erscheinung beruht wahrscheinlich auf der Bildung einer additionellen Verbindung, da bei genügender Concentration nach einiger Zeit in kaltem Eisessig schwer löslich Substitutionsprodukt sich ausscheidet. Setzt man 2 Molecüle Brom hinzu so bildet sich Dibromfluorescin; bei Anwendung von 4 Molecülen Tetrabromfluorescin; ein Tribromfluorescin scheint sich unter diesen Bedingungen nicht zu bilden. Es wurde wenigstens bei Anwendung von 3 Molecülen Brom nur ein Gemenge des Di- und Tetrasubstitutionsprodukts erhalten. Von besonderer Wichtigkeit ist, wie allgemein bekannt, das Tetrabromfluoresceïn (*Eosin*). Die Bromirung des Fluoresceïns kann in Alkohol oder Eisessig vorgenommen werden; bei Anwendung des Letzteren verfährt man nach der oben beschriebenen Methode. 1 Molecül Fluoresceïn wird mit der 4fachen Menge Eisessig gemischt und eine 20 % Lösung von Brom in Eisessig hinzugefügt. Nach einigem Stehen krystallisirt das Tetrabromfluoresceïn in gelbrothen Krystallen heraus.

Wählt man Alkohol als Lösungsmittel, so trägt man die berechnete Menge unter Vermeidung zu starker Erhitzung in das Gemenge von Alkohol und Fluoresceïn ein. Verfährt man dabei zu langsam, so krystallisirt Dibromfluoresceïn aus,

welches sich dadurch der weiteren Einwirkung des Broms entzieht. Gereinigt wird das Tetrabromfluoresceïn am besten durch Vermittelung des Kalisalzes. Aus der wässerigen Lösung des unkrystallisirten Salzes fällen Mineralsäuren das reine Tetrabromfluoresceïn als rothgelben, amorphen Niederschlag; dieser wird getrocknet, zerrieben und durch längeres Kochen mit der sechzigfachen Menge absoluten Alkohols gelöst. Man destillirt den Alkohol ab, bis reichlich Krystalle sich ausscheiden und lässt erkalten, wobei noch weitere Ausscheidung stattfindet; oder man schüttelt die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung des Tetrabromfluoresceïnkaliums mit Aether, welcher die frischgefällte Substanz leicht aufnimmt, estillirt einen Theil des Aethers ab, und lässt verdunsten. as krystallisirte Tetrabromfluoresceïn ist in Alkohol bedeutend chwerer löslich, als das amorphe. Die Lösung ist rothgelb nd fluorescirt nicht; die geringste Spur von Alkali ruft aber ne gelbgrüne Fluorescenz hervor. In siedendem Eisessig ist mit derselben Farbe sehr wenig löslich; in Chloroform und enzol fast unlöslich; in Wasser ist sowohl das krystallisirte, ie das amorphe fast gar nicht löslich. Die eben beschriebenen, aus Alkohol erhaltenen Krystalle bestehen aus einer Verbindung des Tetrabromfluoresceïns mit Alkohol. Alkoholfreie Krystalle erhält man in folgender Weise: Man versetzt eine siedende alkoholische Lösung mit soviel Wasser, dass eine bleibende Trübung entsteht, fügt etwas Salzsäure hinzu und erhitzt von Neuem bis zum Sieden, die Flüssigkeit klärt sich auf und es beginnt eine reichliche Ausscheidung von matt fleischfarbenen Krystallen, welche aus reinem Tetrabromfluoresceïn bestehen. Es hat die Formel: $C_{20}H_8Br_4O_5$. Aus Alkohol erhaltene Krystalle sind nach der Formel $C_{20}H_8Br_4O_5 + C_2H_6O$ zusammengesetzt. Das Tetrabromfluoresceïn ist eine ziemlich starke zweibasische Säure, die Salze werden zwar durch Mineralsäure zersetzt, durch Essigsäure aber nur unvollkommen. Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich; die der Erden schwer und die der schweren Metalle fast unlöslich. Das Tetrabromfluoresceïnkalium erhält man durch Zusammenbringen von überschüssigem Tetrabromfluoresceïn mit Kali-

lauge. Nach dem Abfiltriren wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade stark concentrirt und zur Krystallisation gestellt. Es scheidet sich dabei die Kaliumverbindung in zusammengewachsenen, meist prismatischen, undurchsichtigen Krystallen aus, welche eine blaue und gelbgrüne Oberflächenfarbe besitzen. Diess ist das unter dem Namen wasserlösliches Eosin bekannte Handelsprodukt. Die Krystalle enthalten 6 Mol. Krystallwasser, welche bei 120° fortgehen; es hat demgemäss die Formel: $C_{20}H_6Br_4O_5K_2 + H_2O$. Zum Umkrystallisiren verfährt man am besten so, dass man 100 Theile Kalisalz in 50 Theilen Wasser unter geringem Erwärmen löst, mit 100 Theilen Alkohol versetzt, filtrirt und stehen lässt. Das Salz scheidet sich hierbei in prachtvollen grossen zusammengewachsenen Blättern aus, welche im durchfallenden Lichte roth sind und eine blaue und gelbgrüne Oberflächenfarbe besitzen; das Pulver ist roth.

Bei schnellem Eintrocknen der wässerigen Lösung bleibt das Tetrabromfluoresceïnkalium als amorpher Firniss zurück, mit sehr lebhaftem gelbgrünem Metallglanz. Das Salz ist in 2 Theilen Wasser löslich, von absolutem Alkohol wird es sehr schwer aufgenommen. Die concentrirte wässerige Lösung ist dunkel rothgelb mit stark grüngelber Fluorescenz; in verdünnterem Zustande ist sie rothgelb mit stark grüngelber Fluorescenz, bei sehr starker Verdünnung zeigt sich auch bei dicken Schichten im durchfallenden Licht die Rosafärbung mit verhältnissmässig sehr starker Fluorescenz. Die alkoholische Lösung zeigt ähnliche Farbenerscheinungen, nur viel stärkere gelbgrüne Fluorescenz. Essigsäure fällt aus einer concentrirten wässerigen Lösung das Tetrabromfluoresceïn nur unvollständig.

Das Tetrabromfluoresceïn giebt saure und neutrale Aether und zwar merkwürdigerweise zwei isomere saure Aether, einen rothen und einen farblosen.

Rothes Monäthyltetrabromfluoresceïn (*Erythrin*). Erhitzt man Tetrabromfluoresceïn mit der 15fachen Menge Alkohol und der für die Bildung der neutralen Aethers berechneten Menge von ätherschwefelsaurem Kalium 4 bis 5 Stunden auf 140 bis 150° C., so ist nach dem Erkalten der Inhalt des

Rohrs vollständig zu einer Gallerte erstarrt, in welcher grosse, stark grün glänzende Krystalle eingelagert sind. Beim Zusatz von Wasser löst sich Alles bis auf diese Krystalle. Die wässerige abfiltrirte Lösung giebt mit Säuren einen rothgelben Niederschlag, der durch sein Verhalten gegen Alkalien, die Farbe der alkoholischen Lösung und durch seine Schwerlöslichkeit in Eisessig und Chloroform als Tetrabromfluoresceïn erkannt wurde. Die in der Röhre enthaltenen Krystalle mit Wasser gewaschen erwiesen sich als Kaliumsalz des Erythrins. Die Ausbeute betrug 60% des angewandten Tetrabromfluoresceïns; der Rest wurde in unverändertem Zustande wieder gewonnen. Zur Abscheidung des Erythrins löst man das Kaliumsalz in 50proc. Alkohol und versetzt mit Essigsäure. Bei Anwendung einer concentrirten Lösung scheidet es sich als rothgelber, amorpher Niederschlag ab; eine verdünnte, z. B. einprocentige Lösung bleibt klar und liefert beim Verdunsten grosse, büschelförmig vereinigte Nadeln von rother Farbe und lebhaft grünem Metallglanz. Das Erythrin bildet sich auch bei Einwirkung von Bromäthyl auf Tetrabromfluoresceïnkalium in alkoholischer Lösung, indessen ist die Reduktion weniger glatt. Die Analyse führt zu der Formel $C_{20}H_6Br_4O_3 \begin{matrix} -OC_2H_5 \\ -OH \end{matrix}$

Das Erythrin löst sich in Alkohol bei längerem Stehen reichlich mit goldgelber Farbe, die auch beim Verdünnen gelb bleibt, es krystallisirt beim Erkalten in rothen warzigen Krystallen aus; in Chloroform ist es bedeutend leichter löslich und scheidet sich daraus in derselben Form aus; in warmem Eisessig ist es leicht löslich; löst man es in einem Gemisch von Eisessig und Alkohol, setzt Wasser bis zur Trübung hinzu und erhitzt, so scheiden sich sehr schöne rothe Krystalle ab. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 150° C. wird Tetrabromfluoresceïn ganz glatt regenerirt.

Das Erythrinkalium ist in Wasser und absolutem Alkohol sehr schwer löslich, dagegen in 50proc. Alkohol beim Erwärmen leicht. Die concentrirte Lösung ist gelblich roth, beim Verdünnen ist sie erst rothgelb, dann rosa mit schön gelbgrüner Fluorescenz, welche in der alkoholischen Lösung be-

sonders stark ist, ein Verhalten, welches dem des Tetrabromfluoresceïnkaliums ganz ähnlich ist. Das Erythrin färbt auch Wolle und Seide mehr violet als Eosin. Das Salz krystallisirt in schön ausgebildeten Formen, die anscheinend Rhomboëder sind, von sehr starkem grünen Metallglanz, das Pulver ist dunkelrosa und nimmt beim Reiben sehr leicht grünen Metallglanz an.

Das farblose Monäthyltetrabromfluoresceïn, welches bei Einwirkung von Bromäthyl oder Jodäthyl auf Tetrabromfluoresceïnsilber neben Diäthyläther erhalten wird, bildet in reinem Zustande feine farblose Krystallnadeln, die sich in kochendem Alkohol sehr schwer, in Eisessig etwas leichter lösen; Alkalien färben die ganz schwach gelbliche Lösung hellgelb. In wässerigem kohlensaurem Natron, oder wässeriger Kalilauge lösen sich die Krystallnadeln in sehr geringer Menge mit gelber Farbe auf, Säuren fällen sie daraus in amorphen Flocken. Bei längerem Kochen mit verdünnten wässerigen oder alkoholischen Laugen treten die Farbenerscheinungen auf, welche das Tetrabromfluoresceïn unter diesen Umständen zeigt. In concentrirter Schwefelsäure ist die Substanz ohne Zersetzung löslich, in der Wärme wird Tetrabromfluoresceïn gebildet.

Ueber die Einwirkung von Alkalien auf Tetrabromfluoresceïn theilt Adolf Baeyer noch Folgendes mit: Tetrabromfluoresceïn ist sowohl in wässeriger als auch in alkoholischer Lösung sehr beständig; in letzterer konnte es sogar ohne Veränderung auf 170° erhitzt werden. Ueberschüssiges Alkali dagegen verändert es sehr leicht. Mit concentrirter Natronlauge erhitzt, geht die gelbrothe Farbe der Flüssigkeit durch schmutzig violet in ein intensives Blau über; beim längeren Erhitzen verschwindet das Blau wieder und es treten nach einander grün, schmutziggrün, rothbraun und endlich hellgelb auf. Die dabei stattfindenden chemischen Vorgänge entsprechen ganz dem Verhalten des Fluoresceïns unter denselben Bedingungen. Es wird zuerst ein Molekül Wasser aufgenommen und dann ein Mol. gebromtes Resorcin abgespalten; nur treten diese Veränderungen schon bei 100° C.

ein, während beim Fluoresceïn viel höhere Temperaturen erforderlich sind.

Von Interesse ist die Reduction des Tetrabromfluoresceïns. Erwärmt man dasselbe mit Wasser und Natriumamalgam, so entfärbt sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit; durch Zusatz einer Säure und Extrahiren mit Aether kann man Fluorescin abscheiden, welches in Kali gelöst und mit übermangansauerem Kali versetzt die Farbenerscheinungen des Fluoresceïns giebt. Lässt man das Tetrabromfluoresceïn mit Wasser und Natriumamalgam längere Zeit an der Luft stehen, so oxydirt sich das gebildete Fluorescin zu Fluoresceïn und man erhält auf Zusatz einer Säure den letzteren Körper, der mit Essigsäureanhydrid behandelt in die Acetylverbindung übergeführt werden kann. Die so erhaltenen farblosen Nadeln haben den richtigen Schmelzpunkt 200° und sind bromfrei. Erhitzt man Tetrabromfluoresceïn mit Natronlauge und Zinkstaub, so tritt Entfärbung ein, an der Luft oxydirt sich aber das gebildete Reductionsprodukt sofort wieder; auch der mit Säuren erhaltene farblose Niederschlag färbt sich schnell roth.

Was endlich die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Tetrabromfluoresceïn betrifft, so verhält sich dasselbe gegen concentrirte Schwefelsäure ähnlich wie das bromfreie; in der Kälte löst es sich darin mit goldgelber Farbe auf ohne Veränderung und wird selbst bei 150° C. nicht angegriffen. Beim Siedepunkt der Schwefelsäure geht die Farbe in Dunkelkirschroth über und es entsteht ein Körper, der grosse Aehnlichkeit mit dem aus Fluoresceïn unter denselben Bedingungen dargestellten Produkt hat, sich aber besser zur Untersuchung eignet, weil er leicht krystallisirt werden kann. Tetrabromfluoresceïn mit der 20fachen Menge Schwefelsäure 5 Minuten lang zum Sieden erhitzt, bis der durch Wasser erzeugte dunkelviolette Niederschlag sich nach dem Auswaschen mit Wasser mit rein blauer Farbe löst, dann die Schwefelsäurelösung mit Wasser gefällt, der Niederschlag gewaschen, in sehr verdünnter Lauge gelöst und mit alkoholischem Kali versetzt, lässt einen dunkel-

blauen Niederschlag entstehen, welcher von der noch unzersetzte Substanz enthaltenden Mutterlauge nach dem Absetzen getrennt werden kann. Das so erhaltene, mit verdünntem Alkohol gewaschene Kalisalz wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt. Die getrocknete Substanz mit Aceton ausgekocht, liess beim Erkalten dunkelstahlblaue Nadeln abscheiden. Bei 120° C. getrocknet, führte der Körper zu der Formel $C_{40}H_{13}Br_7O_{10}$. Die Ausbeute an Rohprodukt ist beträchtlich, an Krystallen dagegen sehr gering; die Substanz verkohlt beim Erhitzen, löst sich schwer mit violetter Farbe in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Benzol, Holzgeist, Amylalkohol und Aceton, im letzteren am leichtesten. In verdünnten Alkalien löst sich der Körper leicht mit grünblauer Farbe. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Ammoniak wird die Lösung unter Reduktion der Substanz roth, färbt sich an der Luft sogleich wieder blau; auf Zusatz einer Säure extrahirt Aether das Reduktionsprodukt mit röthlich gelber Farbe und schwach gelber Fluorescenz. Vorsichtiger Zusatz von Brom fällt daraus die ursprüngliche Substanz in blauen Flocken. Der vorliegende Körper ist seinem Verhalten und seiner Entstehung nach unzweifelhaft das Heptabromcoeruleïn des Resorcins, wie auch eine Vergleichung seiner Zusammensetzung mit der des Coeruleïns zeigt. Das Coeruleïn, welches durch Erhitzen von Galleïn mit concentrirter Schwefelsäure erhalten wird, besitzt eine Zusammensetzung, welche durch die Formel $C_{20}H_{10}O_7$ ausgedrückt werden kann; verdoppelt man diese Formel, so sind die Gleichungen, welche die Entstehung der beiden Substanzen ausdrücken, übereinstimmend, nur dass bei dem Tetrabromfluoresceïn anstatt eines Moleküls Wasserstoff 1 Molekül Bromwasserstoff austritt. Die Substanz ist wie das Coeruleïn ein Farbstoff *).

Was die Anwendung des **Fluoresceïns** und **Eosins**

---

*) $2(C_{20}H_{12}O_7)$ — 2H = $C_{40}H_{20}O_{14}$
Gallein — Coeruleïn

$2(C_{20}H_8Br_4O_5)$ — 2H — HB = $C_{40}H_{13}Br_7O_{10}$
Tetrabromfluoresceïn — Heptabromcoeruleïn des Resorcins.

in der Färberei anbelangt, so färbt ersteres Seide aus schwach essigsaurem Bade sehr schön gelb; taucht man die so gefärbte Seide in eine sehr verdünnte Lösung von Brom in Wasser, so färbt sich die Seide roth, da sich auf der Faser das Fluoresceïn bromirt und in Eosin verwandelt. Je mehr man auf die fluorsceïngelbgefärbte Seide Bromwasser einwirken lässt, je röther wird die Nüance, nach und nach erreicht man den blauesten Eosinton und ein weiterer Zusatz von Brom zerstört den Farbstoff gänzlich. Aus diesem leicht auszuführenden Versuche ersieht man, wie wichtig die Bromirung bei der Fabrikation des Eosins ist und man kann daher sehr leicht auf demselben Seidenstrange vom reinen Fluorescïngelb bis zum bläulichsten Eosinroth alle Nüancen erscheinen lassen.

Das Eosin selbst erscheint im Handel in Form eines rothbraunen Pulvers mit metallischem Reflex, welches sich in 2,6 Theilen kaltem und 2,2 Theilen heissem Wasser lösen; die kochende Lösung entwickelt einen sehr starken Bromgeruch. Die wässerige Lösung ist merklich fluorescirend, gelbrosa durchscheinend und grün reflectirend; eingedampft bleibt ein Rückstand zurück, welcher dem krystallisirten Fuchsin ähnelt. — Von gewöhnlichem Alkohol sind 11 Theile erforderlich, um 1 Theil Eosin zu lösen. Das Färbevermögen des Eosin ist sehr beträchtlich: 0,004 Gramm per Liter geben noch eine schöne rosafarbene Lösung; mit 0,001 Gramm wird die Flüssigkeit wenig gefärbt, doch ist der Dichroismus noch sehr sichtbar. Das Eosin, ein Salz, dessen Base Kali ist, wird durch die meisten Säuren zersetzt; diese erzeugen einen rothorangefarbenen Niederschlag, besonders in concentrirten Lösungen. Die Essigsäure zersetzt es ebenfalls; aber die Flüssigkeit bleibt rosa gefärbt, da die Säure des Eosins in Essigsäure leicht löslich ist. Fast alle löslichen Salze mit metallischer Base geben mit dem Eosin Lacke; die schönsten sind die mit Zinn, Aluminium, Blei; alle sind schön roth, mehr oder weniger gelblich. Zink giebt noch gelbere Lacke, während Silber und Quecksilber violette Lacke geben. Kupfer erzeugt einen rothbraunen Lack. Diese verschiedenen Niederschläge sind leicht löslich, besonders in kalkhaltigem Wasser.

Das Eosin färbt sehr gut Seide und Wolle und sonstige animalische Stoffe. Es genügt einfaches Eintauchen in die wässerige Lösung, um rasch eine sehr gleichmässige Färbung des Gewebes zu erzielen. Die gelben Reflexe, ganz eigenthümlich dem Eosin, beharren nur auf Seide und bei hellen Tönen. Die Kaltfärberei giebt lebhaftere Nüancen, als wenn kochend gefärbt wird. Die mit Eosin erzeugten Rosa und Rothorange sind von besonderer Schönheit. — Die Anwendung beim Seidendruck ist sehr einfach. Man druckt die wässerige mit Gummi verdickte Lösung einfach auf und befestigt durch die gewöhnlichen Manipulationen. Die Anwendung für Färberei und Druckerei der Wolle ist ganz die gleiche. Alle Versuche die Wolle seifenecht auf Baumwolle zu erzeugen, waren vergeblich. Das Eosin färbt die gewöhnlichen Mordants, Zinnsäure, Tannin, Alaun, Eisen, Glycerin und arsenige Säure, Caseïn nicht; mit Albumin lässt sich zwar die Farbe färben, drucken und dämpfen, aber sie genügt den Anforderungen nicht. Wenn man ein mit leichter Eosin-Gummilösung überzogenes Gewebe durch ein metallisches Bad z. B. essigsaure Bleioxydlösung nimmt, so werden sehr lebhafte Lacke gebildet, die für einzelne Genres gut zu verwenden sind. — Eine empfehlenswerthe Methode ist folgende: Man drucke auf gelatinirtes Gewebe mit Gummi verdickte Eosinlösung, unter Zufügung von dreimal soviel des Gewichtes Tannin, fixire durch Dämpfen und wasche. — Fr. Durand verdickt die wässerige Lösung des Eosins mit Gummi, druckt, dämpft, und lässt schliesslich durch eine Lösung von Bleizucker passiren, wodurch das Eosin auf der Faser fixirt wird. — Diese brillante, lebhafte Farbe, obgleich echter als Saffranin, wird trotzdem in der Kattundruckerei eine nur beschränkte Anwendung finden, wegen ihrer Unbeständigkeit der Einwirkung des Lichtes gegenüber.

Für dunklere Töne, welche sich mit Eosin auf Seide nicht gut ausführen lassen, empfiehlt Fr. Durand die Anwendung von Primrose, einer besonderen Modification des Eosins, dessen Darstellung, — nicht bekannt — auch von Durand nicht angegeben wird. Nur so viel erwähnt derselbe, dass das Primrose im Wasser unlöslich, dagegen in stark verdünntem

Weingeist löslich sei. Behufs seiner Verwendung stellt man sich eine Lösung dar aus 1 Ko. Primrose in 12 Ko. Alkohol und 5 Ko. Wasser, erwärmt im Wasserbad und löst darin 500 Gramm kohlensaures Natron. Bei der Färberei setzt man der Flotte Seife sowie Essigsäure zu und erhitzt langsam zum Kochen, spült und trocknet nach dem Färben. Die mit Primrose hergestellten Töne sind weit lichtbeständiger und viel feuriger als die bisher mittelst Saffranin und Safflor erzielten Farben.

In der Wollfärberei vermag das Eosin die Cochenille zu ersetzen; man färbt die Wolle bei 60° C. aus in einer Flotte, welche auf je 100 Ko. Wolle 5 Ko. Alaun enthält. Bei dem gegenwärtig niedrigen Preise der Cochenille wird letztere von Eosin gewiss nicht verdrängt werden.

Mit Eosin lässt sich schliesslich durch einfaches Lösen von 150 Gramm in 1 Liter Wasser unter Zusatz von etwas Senegalgummi eine rothe Tinte herstellen, die viel schöner ausfällt und weit besser copirt als die mittelst Cochenille-Carmin bereitete.

Die Erkennung der Steinkohlentheerfarbstoffe.

Von Goldschmidt.

Von den rothen kommen drei am häufigsten vor, welche im Wasser löslich sind. Man setzt etwas Säure zu. Wird die Lösung dadurch gelb, so ist es Fuchsin, blauviolet Safranin, schlägt sich ein orangegelber Körper nieder Corallin. —

Von violetten kommen drei Sorten vor: Phenyl-, Jod- und Methyl-Violet. Die beiden ersten sind theils nur im Weingeist löslich, theils auch im Wasser, das Methylviolet ist dagegen immer wasserlöslich. Man löst im Weingeist und versetzt mit Ammoniak. Wird die Lösung roth, so ist es Phenylviolet, wird sie entfärbt, Jod- oder Methylviolet. Beide unterscheiden sich dadurch, dass die wässerige Lösung derselben von Ammoniak ebenfalls entfärbt wird, aber bei Jodviolet ganz klar bleibt, bei Methylviolet sich trübt.

Blau kommt jetzt nur in zwei Sorten vor, Anilinblau und Alkaliblau. Letzteres ist immer wasserlöslich, während Anilinblau in einer wasserlöslichen und in einer nur in Weingeist löslichen Modification vorkommt. Anilinblau giebt sogleich eine blaue Lösung, Alkaliblau eine farblose, die erst durch Zusatz einer Säure blau wird.

Von grünen Anilinfarben findet man am häufigsten Aldehydgrün, Jodgrün und pikrinsaures Jodgrün. Jodgrün löst sich im Wasser, die anderen beiden nur im Weingeist. Wird diese Lösung durch Cyankalium farblos, so ist es Aldehydgrün, braun, pikrinsaures Jodgrün.

Die gebräuchlichsten gelben Farbstoffe sind die Pikrinsäure, ihre Salze und das Naphtalingelb. Man löst im Wasser und erhitzt mit Cyankalium. Wird die Flüssigkeit rothbraun, so ist Pikrinsäure oder eines ihrer Salze vorhanden, wird sie nur etwas dunkler, Naphtalingelb. Im ersteren Falle erhitzt man eine Probe mit Benzol. Löst sie sich darin, so ist Pikrinsäure da, nicht, ein pikrinsaures Salz, dessen Base man dann weiter erforscht.

Die gewöhnlichsten orangegelben Farben sind das gelbe Corallin, die Salze des Chrysanilins und Chrysotoluidins, das Victoriaorange, und ein Gemenge von Naphtalingelb und Fuchsin, welches ebenfalls unter dem Namen Anilinorange vorkommt. Man übergiesst eine Probe mit Ammoniak, löst sie sich darin mit rother Farbe, so hat man entweder Corallin- oder eine Chrysanilinverbindung vor sich. Man löst etwas im Weingeist und setzt Zink und verdünnte Schwefelsäure zu. Wird die Flüssigkeit entfärbt, so ist der Körper Corallin, behält sie die Farbe, ein Chrysanilinsalz. Tritt durch Ammoniak keine rothe Färbung ein, so löst man die Farbe im Wasser und setzt eine Säure zu, entsteht keine Veränderung, so ist es ein Chrysotoluidinsalz, bildet sich aber ein Niederschlag, Victoriaorange oder die Mischung. Zur Unterscheidung der letzteren erhitzt man etwas der wässerigen Lösung mit Cyankalium. Wird sie braun, so ist Victoriaorange vorhanden, nur wenig verändert, das Gemenge von Fuchsin mit Naphtalingelb.

Die wichtigsten braunen Theerfarben sind das Anilinbraun, das Marron, das Grenat und zwei Arten Phenylbraun, nämlich das aus Carbolsäure und das aus Phenyldiamin dargestellte. Man versucht zuerst, ob die Substanz im Wasser löslich ist und versetzt die Lösung mit Salzsäure. Wird sie dadurch gelb, so ist es Marron, nicht, so setzt man Ammoniak zu, bewirkt dies einen Niederschlag, so ist die Farbe Anilinbraun oder das aus Phenyldiamin bereitete Phenylbraun, bleibt es wirkungslos, so ist sie

Grenat (isopurpursaures Kali). Phenylbraun und Anilinbraun sind dadurch zu unterscheiden, dass letzteres mit Cyankalium einen Niederschlag giebt, während Phenylbraun davon nicht verändert wird.

Prüfung gefärbter Stoffe auf die Hauptfarben: blau, gelb, roth, grün und violet.

Von F. Fol.

Für diese Untersuchung giebt F. Fol im Moniteur de la teinture nachstehende Anleitung:

A. Blau.

Die hauptsächlichsten Farbstoffe, welche in Betracht kommen sind: 1) das Campechenholzblau; 2) das Berlinerblau; 3) das Anilinblau; 4) das Indigoblau.

a) Man übergiesst den auf seine blaue Farbe zu untersuchenden Stoff mit Citronensäurelösung oder mit verdünnter Salzsäure.
   I. Geht die Farbe in's Roth oder Orange über, so ist es Campechenholzblau.
   II. Verändert sich die Farbe nicht, so ist es einer der 4 anderen Farbstoffe.

b) Man taucht eine andere Probe des Stoffes in Chlorkalklösung.
   I. Bleibt die Farbe unverändert, so ist es Berlinerblau.
   II. Tritt eine Entfärbung oder eine gelbliche Färbung ein, so hat man mit den Farben 3 und 4 zu thun.

c) Man bringt deshalb eine andere Probe in Aetznatronlösung.
   I. Der Stoff entfärbt oder verändert sich = Anilinblau.
   II. Der Stoff bleibt unverändert = Indigoblau.

Ist diese blaue Farbe durch diese Behandlung festgestellt, so kann man folgende Beweisversuche machen.

Campechenholzblau wird durch eine Säure geröthet und durch Aetznatron wieder hergestellt. Ein Stückchen des Stoffes verbrannt, giebt eine weisse oder gräuliche Asche; die Asche ist weiss wie die Thonerde, weil Alaun als Beize gedient hat; dieselbe ist grau von dem Kupferoxyd, wenn blauer Vitriol das Beizmittel war. Im letzteren Falle sind auch beim Verbrennen die Ränder der Flamme grünlich.

Berlinerblau lässt beim Verbrennen des Stoffes Eisenoxyd zurück, welches je nach der Intensität der Farbe mehr oder weniger beträgt.

Indigoblau. Es bleibt keine andere Asche als die des Stoffes zurück, und diese ist weiss und leicht.

Anilinblau. Ist die Asche eines hiermit gefärbten Zeuges dieselbe wie beim Indigoblau, so kann doch der blaue Farbstoff dem Zeuge durch Alkohol entzogen werden, und unterscheidet sich dadurch von dem Farbstoffe des Campecheholzes, dass Citronensäure denselben nicht röthet.

B. Gelb.

Die vorzüglichsten gelben Farbstoffe sind: 1) die Rostfarbe (Eisenoxyd); 2) Pikrinsäure; 3) Curcuma; 4) Gelbholz; 5) Wau; 6) Gelbbeeren; 7) Quercitron.

Diese verschiedenen Farben zu erkennen muss vorerst die Gegenwart oder Abwesenheit der Rostfarbe und der Pikrinsäure festgestellt werden.

I. Eine Probe des zu untersuchenden Zeuges wird deshalb in eine warme und schwach saure Ferrocyankaliumlösung und eine andere in eine Cyankaliumlösung gebracht. Entsteht im ersten Falle eine blaue Färbung, so ist die Rostfarbe erwiesen; entsteht im anderen Falle eine blutrothe Färbung, so ist Pikrinsäure anwesend.

II. Tritt keine Reaktion ein, so wird eine andere Probe des Zeuges in eine kochende Seifenlösung (1 Theil Seife und 200 Theile Wasser) gethan.

a) Wird der Stoff röthlichbraun und durch eine Säure wieder gelb, so deutet das auf Curcuma.

b) Färbt sich der Stoff ganz dunkel, so ist die Farbe Gelbholz.

c) Bleibt die Farbe in der Seifenlösung unverändert, so kann der Farbstoff von Wau, Gelbbeeren oder Quercitron herrühren.

Um diese zu unterscheiden, werden 3 Proben des Zeuges genommen.

Mit Schwefelsäure lebhaft gekocht verschwindet die Farbe, wenn sie Wau ist; in den anderen Fällen bleibt sie unverändert.

In Zinnsalzlösung gekocht, wird sie orangefarbig, wenn Gelbbeeren, dagegen unverändert oder wenig verändert, wenn Quercitron der Farbstoff war.

Sollte Annato der Farbstoff sein, so wird er an seiner grünlich-blauen Farbe erkannt, wenn das Zeug in concentrirte Schwefelsäure getaucht wird. Es ist der einzige gelbe Farbstoff, welcher diese Reaction giebt.

Chlor entfärbt ausserdem den Farbstoff von Quercitron, Curcuma, Gelbbeeren und Wau; Annato widersteht diesem Reagens.

C. Roth.

Die in Betracht kommenden rothen Farben sind: 1) Cochenillenroth; 2) das Roth des Brasilienholzes; 3) des Krapps; 4) des Saffron carmine; 5) des Anilinroths.

Bleibt rothgefärbtes Zeug abwechselnd in kochender Seifenlösung, Salmiakgeist, Citronensaft und in einem Gemisch von gleichen Theilen Zinnsalz, Salzsäure und Wasser unverändert, so hat man es mit Krapproth zu thun.

Tritt im Gegentheil eine Veränderung ein, so kann man auf die Abwesenheit des Krapps und die Gegenwart der vier anderen Farbstoffe rechnen.

Entsteht eine völlige Entfärbung durch Seifenwasser, so ist der Farbstoff: Saffron carmine, besonders wenn die Farbe mit ihrer eigenthümlichen Schattirung, nachdem mit Wasser ausgewaschen, und das Zeug mit Citronensaft geschüttelt wurde, nicht wieder erscheint.

Tritt die rothe Farbe durch diese Behandlung, wenn auch schwächer wieder ein, so ist der Farbstoff Anilinroth. Ist im anderen Falle die Farbe bei derselben Behandlung gelblich-roth oder hellgelb, so können Cochenille oder Brasilienholz der Farbstoff sein.

Um diese beiden zu unterscheiden, taucht man von neuem ein Stückchen des Zeugs in concentrirte Schwefelsäure; tritt sofort eine prächtige, kirschrothe Färbung ein, so ist es Brasilienholz, dagegen Cochenille, wenn die Farbe gelborange wird.

D. Grün.

Die Färber unterscheiden drei verschiedene Arten:

1) Grün, welches aus einer Mischung von Gelb und Blau entstanden ist.

2) Anilingrün aus dem Aldehyd.

3) Neuanilingrün aus dem Jodmethyl.

Nehmen auch im Allgemeinen die gemischten Farben ab, so können dieselben trotzdem noch vorkommen. Die hauptsächlichsten sind:

1) Indigo mit Pikrinsäure, 2) Indigo und gelbe Pflanzenfarbstoffe, 3) Berlinerblau mit Pikrinsäure, 4) Berlinerblau und gelbe Pflanzenfarbstoffe, 5) Anilin und Pikrinsäure, 6) Anilinblau und gelbe Pflanzenfarbstoffe. Die blauen Farbstoffe geben den Grundton dieser grünen Farbstoffe ab, welche gemischt sind. Da nun die gemischten blauen Farben, das Anilinblau ausgenommen, in Alkohol unlöslich sind und alle die erwähnten gelben Farbstoffe von Alkohol gelöst werden, so kann man an der grünen Farbe des Alkohols bei dieser Behandlung

sofort erkennen, ob man es mit einem Gemisch von Anilinblau und Gelb zu thun (es sei, dass man vorerst die Abwesenheit von Anilingrün festgestellt) hat.

Der Gang, die Natur der grünen Farbstoffe zu erkennen, ist folgender.

In einem Wasserbade erhitzt man den zu untersuchenden Stoff mit 95 % Alkohol einige Minuten. Entweder färbt sich:

I. der Alkohol gelb und der Stoff mehr und mehr blau, oder

II. der Alkohol wird grün und der Stoff behält seine Farbe, wenn auch nicht so intensiv.

Im ersteren Falle kann es Indigo oder Berlinerblau sein; der Stoff wird deshalb mit Alkohol recht ausgekocht, mit reinem Wasser gut ausgewaschen und mit Chlorkalklösung übergossen. Tritt eine Entfärbung ein, so war Indigo, bleibt es unverändert, Berlinerblau die Grundfarbe der Mischung. Den gelb gefärbten Alkohol kann man zur Bestimmung des Gelbs wie oben angegeben, verwenden.

Im zweiten Falle hat man es mit Anilingrün aus Aldehyd oder Anilingrün aus Jodmethyl oder Anilinblau mit Gelb zu thun.

Um diese drei Farbstoffe zu unterscheiden, kocht man den Stoff mit schwacher Salzsäure; wird derselbe rosa oder lila, so ist Anilingrün aus Jodmethyl, färbt sich derselbe blau und Gelb löst sich, so ist Anilinblau und Gelb, entfärbt sich der Stoff oder wird gelblich, so ist Anilingrün aus Aldehyd der grüne Farbstoff.

Der gelbe Farbstoff bei den gemischten Farben kann, wie oben bei Gelb angegeben, bestimmt werden.

E. Violet.

Die Hauptfarben sind: 1) Gewöhnliches Anilinviolet; 2) Anilinviolet durch Jod; 3) Krappviolet; 4) Alcannaviolet; 5) Orchilviolet; 6) Campechenholzviolet; 7) Cochenilleviolet.

Bleibt der violette Stoff, in eine Chlorkalklösung getaucht unverändert, so hat man es mit Alcannaviolet zu thun, im anderen Falle sind die sechs anderen Farben zu suchen. Ein anderes Stück des gefärbten violetten Stoffes, in Citronensaft getaucht, wird lebhafter, wenn eines von den beiden Anilinvioletten vorhanden ist. Wird das Violet roth oder sogar gelb, so deutet dieses auf die anderen vier Farben.

Der Stoff in Chlorkalklösung getaucht, mit Wasser ausgewaschen und in eine Lösung von Ferrocyankaliumlösung gebracht, giebt, wenn der violette Farbstoff Krapp oder Cochenille war, durch ihre dem Stoffe anhängende Beize von Eisenoxyd, eine blaue Färbung von Berlinerblau. Tritt diese Färbung nicht ein, so untersucht man weiter:

1) Ein Stück des Stoffes in Chlorkalklösung getaucht, wird nanking-gelb, wenn es Krapp ist; gänzlich entfärbt, wenn Cochenille.

2) Ein anderes Stück, in Kalkmilch gebracht, wird grau und zuletzt fast farblos, wenn Campechenholz; geht dagegen in blau-violet über, wenn Orchil der Farbstoff war.

3) Eine dritte Probe in Salzsäure, welche mit ihrem dreifachen Volumen Wasser verdünnt ist, getaucht, wird blau-violet und nach dem Auswaschen etwas röthlicher, wenn gewöhnliches Anilinviolet gegenwärtig ist; der Stoff wird blau-grünlich, und nach dem Waschen licht-lila oder perlgrau, je nach dem Grunde der Farbe, wenn der Farbstoff Anilinviolet mit Jod (Hoffmann, Neu-Parma Primula) war.

Aus der Asche kann man ebenfalls auf den Farbstoff schliessen. Enthält dieselbe Eisen, so weist dieses auf Krapp und Cochenille. Eine weisse Asche zeigt Orchil und Campechenholz an; die Anilinviolette geben keine Asche. Die Prüfung der Asche ist wichtig, man findet die angewendeten Beizmittel: Eisen, Alaun, Chrom, so dass man aus diesen allein auf den Farbstoff schliessen kann.

Einwirkung von Reagentien auf Farbstoffe.

Bibanow stellte sich mit Farbstoffen aus zuverlässiger Quelle die Proben — ausser den in der nachfolgenden letzten Tabelle erwähnten, mit Phosphin und Cyanin gefärbten, die in fertigem Zustande erhalten wurden — nach den üblichen Methoden selbst dar. Die Seide wurde ungebeizt gefärbt, nur für Jodgrün wurde mit Tannin gebeizt, für Wolle wurde ebenfalls keine Beize angewendet, nur die Proben für Jodgrün und Dimethylanilingrün wurden zuerst einige Zeit lang in eine Lösung von Natriumhyposulfit unter Zusatz von Schwefelsäure gebracht. Die Baumwolle wurde auf zwei verschiedene Weisen gebeizt, der eine Theil mit Albumin, der andere mit Tannin, nur für das Färben mit Diphenylanilinblau und Methyldiphenylanilinblau wurde keine Beize benutzt.

Die angewendeten Reagentien waren folgende:

Essigsäure von 8° B.,
Salzsäure von 21° B.,
Salpetersäure von 30° B.,
Chromsäure in 20 Theilen Wasser gelöst,
Natronlauge von 12° B.,
Gewöhnliche Ammoniakflüssigkeit,
Schwefelnatrium in 10 Theilen Wasser gelöst,
Chlorzinn in 10 Theilen Wasser gelöst,
Eisenchlorid in 10 Theilen Wasser gelöst,
Chlorkalk in 10 Theilen Wasser gelöst.

Bei Ausführung der Versuche wurden die Proben tropfenweise mittelst eines Glasstäbchens mit den Reagentien benetzt. In den nachfolgenden Tabellen bedeutet ein Strich (—), dass das angewendete Reagens keine Aenderung der Probe bewirkt hat; ist über das Verhalten nach dem Auswaschen mit Wasser nichts angegeben, so bedeutet das, dass dabei keine Veränderung eingetreten ist.

Safranin.

	Baumwolle		Wolle	Seide
	Mit Albumin	Mit Tannin		
Nüance der Farbe	Mässig intensiv schön carmoisin	Intensiv carmoisin	Intensiv carmoisin	Mässig intens. schön carmoisin
Essigsäure	Lebhafter, nach dem Auswaschen ursprüngliche Nüance	Wie Baumwolle mit Tannin	—	—
Salzsäure	Blau, nach dem Auswaschen wieder roth	Desgl.	Wie Baumwolle	Wie Baumwolle
Salpetersäure	Desgl.	Desgl.	Desgl.	Desgl.
Chromsäure	Gelblich braun	Gelblichbraun	Gelblichbraun	Gelblichbraun
Aetznatron	—	—	—	—
Ammoniak	—	—	—	—
Schwefelnatrium	Gelblichroth, nach dem Auswaschen ursprüngliche Nüance	Gelblichbraun	—	—
Chlorzinn	Gelblich, nach dem Auswaschen blassroth	—	—	—
Eisenchlorid	Gelblichbraun, nach dem Auswaschen wieder roth	Schwärzlichbraun	—	—
Chlorkalk	Braun, grau, gelb, schliesslich entfärbt	Wie Baumwolle mit Albumin	—	Entfärbt sich allmälig

Magdalaroth (von Durand und Huguenin in Basel).

	Baumwolle mit Albumin	Baumwolle mit Tannin	Wolle	Seide
Nüance der Probe	Schön rosaroth	Rosa mit schwachem Stich in Violet	Wie Baumw. mit Tannin	Schön rosaroth
Essigsäure	—	—	—	Lebhafter, n. dem Auswaschen ursprüngl. Nüance
Salzsäure	—	—	—	Lebhafter
Salpetersäure	Grau, gelblichgrau, gelblich, n. d. Ausw. gelblichroth	Wie Baumwolle mit Albumin	Grau, dann gelblich, nach dem Auswaschen gelb	—
Chromsäure	Gelb, nach dem Auswaschen blassgelb	Desgl.	Gelb	Gelb
Aetznatron	—	—	—	—
Ammoniak	—	—	—	—
Schwefelnatrium	—	—	—	—
Chlorzinn	—	—	—	—
Eisenchlorid	Braun	Schwarz	—	—
Chlorkalk	Entfärbt sich sehr rasch und vollständig	Wie bei Baumwolle mit Albumin	Entfärbt sich allmälig vollständig	Entfärbt sich allmälig

Die beiden Baumwollenproben waren in alkoholischen Lösungen von Magdalaroth gefärbt.

Hofmann's Violet (Trimethyl-Rosanilin).

	Baumwolle		Wolle	Seide
	Mit Albumin	Mit Tannin		
Nüance der Probe	Sehr schön blauviolet	Schön bläulich violet	Bläulichviolet	Dahliablauviolet
Essigsäure	Blau, nach dem Auswaschen ursprüngliche Nüance	Wie Baumwolle mit Albumin	Wie Baumwolle	Wie Baumwolle
Salzsäure	Hellgelb, am Rande blau und grün, nach dem Auswaschen grün, blau, endlich violet	Desgl.	Desgl.	Desgl.
Salpetersäure	Hellgelb, nach dem Auswaschen grün, blau, endlich violet	Wie Baumwolle mit Albumin	Hellgelb	Wie Baumwolle
Chromsäure	Gelblichbraun, n. dem Auswaschen blasser	Desgl.	Braun	Braun
Aetznatron	Allmälig zu schmutziggrau entfärbt, nach dem Auswaschen hellviolet	Braun, nach dem Ausw. hellgrau	Braun, nach dem Auswaschen ursprüngl. Nüance	Violet, wird stärker röthlich, nach dem Auswaschen ursprüngl. Nüance
Ammoniak	—	—	—	—
Schwefelnatrium	Allmälig zu hellgrau entfärbt	Desgl.	Allmälig entfärbt	Langsam und unvollständig entfärbt, nach dem Auswaschen wieder violet
Chlorzinn	Blau, nach dem Auswaschen hellviolet	Grünlichblau, n. dem Ausw. blau	Blau	Blau, nach dem Auswaschen violet
Eisenchlorid	Blau, nach dem Auswaschen ursprüngliche Nüance	Bläulichgrün, n. d. Auswaschen schwarz	—	Desgl.
Chlorkalk	Allmälig vollständig entfärbt	Desgl.	Sehr langsam zu hellgrau entfärbt	Wie Wolle

Methylviolet mit Jodmethyl (von Poirier).

	Baumwolle mit Albumin	Baumwolle mit Tannin	Wolle	Seide
Nüance der Probe	Sehr schönes Blauviolet	Sehr schön blauviolet	Schönes Violet	Schönes Braunviolet
Essigsäure	—	—	—	—
Salzsäure	Hellgelb, am Rande grün und blau, nach dem Auswaschen blaugrün, dann violet	Wie Baumwolle mit Albumin	Wie Baumwolle	Wie Baumwolle
Salpetersäure	Hellgelb, nach dem Ausw. grün, blau, endlich violet	Wie Baumwolle mit Albumin	Wie Baumwolle	Wie Baumwolle

	Baumwolle		Wolle	Seide
	Mit Albumin	Mit Tannin		
Chromsäure	Gelblich, nach d. Auswaschen schwarzgelb	Desgl.	Desgl.	Desgl.
Aetznatron	Allmälig zu hellgrau entfärbt, nach dem Auswaschen hellviolet	Braun, nach dem Ausw. hellviolet	Braun, nach dem Auswaschen röthlich violet	Allmälig zu hellgrau entfärbt, nach dem Auswaschen die ursprüngliche Nüance
Ammoniak	—	—	—	—
Schwefelnatrium	Ziemlich rasch zu hellgrau entfärbt	Wie Baumwolle mit Albumin	Allmälig entfärbt	Allmälig zu hellgrau entfärbt, nach dem Auswaschen wieder violet
Chlorzinn	Blau, n. wiederholtem Auswaschen violet	Blau	Blau	Blau
Eisenchlorid	Grün, nach dem Auswaschen die ursprüngliche Nüance	Schwarz	Grünlichgrau, nach d. Auswaschen ursprüngl. Nüance	Blau, nach dem Auswaschen ursprüngl. Nüance
Chlorkalk	Rasch und vollständig entfärbt	Rasch und vollständig entfärbt	Sehr langsam, aber vollständig entfärbt	Allmälig entfärbt

Dimethylanilin-Violet (von Poirier).

	Mit Albumin	Mit Tannin	Wolle	Seide
Nüance der Probe	Schön violetblau	Schön violetblau,	Violet mit schwachem Stich in's Grau	Sehr schönes Blauviolet
Essigsäure	—	—	—	—
Salzsäure	Hellgelb, am Rande grün und blau, nach dem Auswaschen erst grün, blau, dann violet	Wie Baumwolle mit Albumin	Wie Baumwolle	Wie Baumwolle
Salpetersäure	Hellgelb, nach dem Ausw. grün, blau, endlich violet	Desgl.	Hellgelb	Desgl.
Chromsäure	Gelblichbraun, nach d. Auswaschen blassgelb	Desgl.	Gelblichbraun	Braun
Aetznatron	Zu hellbraun entfärbt, nach dem Auswaschen hellviolet	Braun, nach dem Ausw. hellviolet	Braun, n. dem Ausw. wieder violet	Allmälig zu hellem Graulichviolet entfärbt, n. dem Auswaschen ursprüngliche Nüance
Ammoniak	—	—	—	—
Schwefelnatrium	Rasch zu hellgrau entfärbt	Rasch zu hellgrau entfärbt	Allmälig entfärbt	Allmälig zu hellgrau entfärbt, nach dem Auswaschen d. ursprüng. Nüance

	Baumwolle		Wolle	Seide
	Mit Albumin	Mit Tannin		
Chlorzinn	Blau	Blau	Blau, n. dem Auswaschen die ursprüngl. Nüance	Wie Wolle
Eisenchlorid	Grünlichblau, nach dem Auswaschen ursprüngliche Nüance	Grünlichblau, n. d. Auswaschen schwarz	Grau, n. dem Auswaschen die ursprüngl. Nüance	Grünlichblau, nach d. Auswaschen die ursprüngl. Nüance
Chlorkalk	Allmälig vollständig entfärbt	Ziemlich rasch und vollständig entfärbt	Langsam aber vollständ. entfärbt	Wie Wolle

Jodgrün.

Nüance der Probe	Sehr schön grün	Grün, mit schwachem Stich in Bläulichgrau	Etwas bläuliches Grün	Schönes reines Grün
Essigsäure	Bläulichgrün	Bläulichgrün	—	Bläulichgrün, nach dem Ausw. die ursprüngl. Nüance
Salzsäure	Gelb, nach dem Auswaschen wieder grün	Wie Baumwolle mit Albumin	Wie Baumwolle	Wie Baumwolle
Salpetersäure	Desgl.	Desgl.	Gelb	Gelb
Chromsäure	Gelblichbraun, n. dem Auswaschen schwachgelb	Desgl.	Wie Baumwolle	Wie Baumwolle
Aetznatron	Blassgelb, n. dem Auswaschen entfärbt	Wie Baumwolle mit Albumin	Wie Baumwolle	Wie Baumwolle
Ammoniak	Bläulichgrün	Desgl.	Etw. schwächer	Wie Wolle
Schwefelnatrium	Wird rasch entfärbt	Desgl.	Entfärbt sich	Desgl.
Chlorzinn	Gelblichgrün	Desgl.	—	—
Eisenchlorid	Gelblichgrün, n. dem Auswaschen ursprüngliche Nüance	Schwarz	—	Schwarz (durch die Tanninbeize)
Chlorkalk	Allmälig vollständig entfärbt	Allmälig u. vollständig entfärbt	Unvollständig entfärbt	Wird allmälig weiss

Dimethylanilingrün.

Nüance der Farbe	Schwach grün, etwas grau	Schön grün	Grün, etwas bläulich	Schön grün
Essigsäure	Bläulichgrün	Wie Baumwolle mit Albumin	—	Bläulichgrün
Salzsäure	Gelb, nach dem Ausw. wieder grün	Desgl.	Wie Baumwolle	Wie Baumwolle
Salpetersäure	Desgl.	Desgl.	Gelb	Desgl.

	Baumwolle		Wolle	Seide
	Mit Albumin	Mit Tannin		
Chromsäure	Gelblichbraun, n. dem Auswaschen blassgelb	Desgl.	Gelbliehbraun, n. dem Ausw. grünlichgelb	Wie Wolle
Aetznatron	Fleischfarben, dann blassgelb, nach dem Ausw. fast farblos	Desgl.	Unvollst. entfärbt, n. dem Ausw. farblos	Fleischfarben, gelblich, nach dem Auswasch. farblos
Ammoniak	Schwach entfärbt	Desgl.	Vollständ. entfärbt, n. dem Ausw. grün	Schwach entfärbt
Schwefelnatrium	Entfärbt sich rasch	Desgl.	Unvollst. entfärbt, n. dem Ausw. farblos	Wie Wolle
Chlorzinn	Gelblichgrün, n. dem Ausw. ursprüngliche Nüance	Gelblichgrün	—	Gelblichgrün
Eisenchlorid	Desgl.	Schwarz	—	Wie Baumwolle m. Albumin
Chlorkalk	Rasch vollständig entfärbt	Allmälig vollständig entfärbt	Sehr langsam u. vollständig entfärbt	Wird allmälig weiss

Diphenylaminblau.

	Baumwolle in alkoholischer Lösung gefärbt	Wolle	Seide
Nüance der Probe	Graulichblau	Blau m. Stich in Grau	Blau mit schwachem Stich in Grau
Essigsäure	—	—	Nüance lebhafter
Salzsäure	—	—	—
Salpetersäure	Nach einiger Zeit grau	Schmutz. dunkelgrün	Gelblichgrau
Chromsäure	Grünlichgelb, nach dem Auswaschen grau	Braun, n. dem Ausw. grünlichgelb	Grünlichgelb
Aetznatron	Entfärbt sich allmälig zu Grau, nach dem Auswaschen ursprüngliche Färbung	Sehr langsam zu Grau entfärbt	Allmälig zu Grau entfärbt, n. dem Auswaschen urspr. Nüance
Ammoniak	—	—	—
Schwefelnatrium	—	—	—
Chlorzinn	—	—	—
Eisenchlorid	Grün, nach dem Auswaschen ursprüngliche Färbung	Wie Baumwolle	Wie Baumwolle
Chlorkalk	Entfärbt sich sehr langsam	Wird langsam weiss	Langsam entfärbt

Methyldiphenylaminblau (mit Oxalsäure dargestellt).

	Baumwolle in alkoholischer Lösung gefärbt	Wolle	Seide
Nüance der Probe	Sehr schön blau	Blau, etwas grünlich	Schön blau
Essigsäure	—	—	—
Salzsäure	—	Violet n. dem Ausw. urspr. Nüancen	—
Salpetersäure	Schwärzlichbraun, nach dem Auswaschen dunkelgrün	Im reflt. Lichte schwärzlichbraun, im durchgehend. rothviolet, n. dem Auswaschen schmutzigblau	Wie Wolle, al nach dem Auswaschen gelblich grün
Chromsäure	Desgl.	Desgl.	Desgl.; n. d. Ausw. schmutziggrün
Aetznatron	Entfärbt sich zu Grau, nach dem Auswaschen ursprüngliche Nüance	Erst violetroth, dann schmutzig röthlichgelb u. gelbl.	Rothviolet, nach dem Auswaschen blau
Ammoniak	—	Entfärbt sich zu blassgrün, n. d. Ausw. wieder blau	Wie Wolle
Schwefelnatrium	Nüance wird schwächer	Grün, grünlichgelb, blassgelb, n. dem Ausw. fast farblos	Entfärbt
Chlorzinn	—	—	—
Eisenchlorid	Grünlichblau, nach dem Auswaschen ursprüngliche Färbung	Grün n. dem Ausw. urspr. Färbung	Wie Wolle
Chlorkalk	Langsam und unvollständig entfärbt	Nach einiger Zeit grün, n. dem Ausw. grünl.-blau	Allmälig zu grünlichgrau entfärbt

	Phosphin auf Wolle	Cyanin auf Seide
Nüan. d. Probe	Orange	Glänzend blau
Essigsäure	—	—
Salzsäure	Heller	Allmälig vollständig entfärbt
Salpetersäure	Desgl.	Allmälig unvollständig entfärbt
Chromsäure	Gelblichbraun, n. d. Ausw. wieder Orange	Allmälig zu gelblichgrün entfärbt
Aetznatron	Zu blassgelb entfärbt	—
Ammoniak	Desgl., nach dem Ausw. wieder Orange	—
Schwefelnatr.	Zu blassgelb entfärbt	—
Chlorzinn	—	Entfärbt
Eisenchlorid	—	Nach dem Auswaschen fast farblos
Chlorkalk	Langsam zu schwachgelb entfärbt	Sehr langs. u. unvollständ. entfärbt

Ueber Einwirkung des Sonnenlichtes auf die durch Farben oder Druck auf Zeugen befestigten Farben stellte F. V. Kallab Versuche an, indem er die nachbenannten gefärbten und bedruckten Proben während der Monate Juli, August, September 1872, also zu einer Zeit des chemisch-intensivsten Lichtes, der Sonne aussetzte. Der Vergleich der exponirten Stoffproben mit einem vor Lichteinwirkung geschützten Duplicate ergab nun folgende Beobachtungen:

Farbstoff	Einwirkung des Sonnenlichtes	
	durch 3 bis 8 Tage	durch 3 Monate
Anilinblau	bedeutend blasser	sehr blass; hellere Nüancen ganz weiss
Alkaliblau	wenig verändert	etwas heller, dabei stumpfer
Indulin	wenig verändert, helle Nüancen grau	Dunkelheit des Tones nicht beeinträchtigt, wird jedoch grauer
Pikrinsäuregelb	in's Orange ziehend	ähnlich dunklem Fisetholzorange
Alizarin, künstl.	unverändert	unverändert
Safranin	wenig haltbar	vollständig gebleicht
Murexid	stumpfer und blasser	fast ganz gebleicht
Fuchsin	desgl.	in's Bläuliche übergehend, stark gebleicht
Chloroxynaphtalige Säure	fast unverändert	hält sich ziemlich gut, endlich fleischfarben werdend
Anilinviolet	etwas haltbarer als Orseille	stark gebleicht
Phenylbraun	unverändert	nicht mit Oxydationsmitteln gedunkeltes intensiver, gedunkeltes heller und gelblich
Jodgrün allein	blasser ohne fahl zu sein, auf Baumwolle rascher gebleicht	helle Nüancen auf Wolle fast weiss, auf Baumwolle auch dunklere Töne gebleicht
Jodgrün mit Pikrinsäure	etwas stumpfer	schmutzig gelbgrün

Register.

